ÜBER DIE MENTHYLESTER EINIGER KETOSÄUREN UND IHRE ROTATIONSDISPERSION

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

HANS KÄGI

AUS BASEL

BASEL - BUCHDRUCKEREI J. FREHNER - 1918

ÜBER DIE MENTHYLESTER EINIGER KETOSÄUREN UND IHRE ROTATIONSDISPERSION

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

HANS KÄGI
AUS BASEL

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL - BUCHDRUCKEREI J. FREHNER - 1918

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren DR. H. RUPE und DR. FR. FICHTER.

Basel, den 24. Juni 1918.

A. L. BERNOULLI,
Dekan.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Hans Rupe

meinen wärmsten Dank auszusprechen für das rege Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, und für die bewährten Ratschläge, die ich von ihm erhalten habe.

Basel, Juni 1918.

Einleitung.

Ziel der Arbeit.

Im Jahre 1913 veröffentlichten Rupe und Lenzinger[1]) eine Untersuchung über optisch aktive β-Ketosäureester, im Verlauf deren nur die spezifische Drehung für die D-Linie gemessen wurde. Es hat sich aber seither gezeigt, daß ein vollkommener Aufschluß über die optischen Eigenschaften eines Körpers nur dann erhalten werden kann, wenn dessen Rotationsdispersion bekannt ist. Letztere ist besonders wichtig geworden durch die Aufstellung des Begriffes der charakteristischen Wellenlänge $\lambda\alpha$[2]), durch welche der Charakter der Rotationsdispersionskurve vollkommen gekennzeichnet ist.

Aus diesen Gründen regten die von Lenzinger erhaltenen Resultate zu weiteren Untersuchungen an, insbesondere da zu vermuten war, bei gewissen von ihm dargestellten Körpern Anomalien in der Rotationsdispersion anzutreffen. Die vorliegende Arbeit enthält neben einigen neuen mehrere alte, von Lenzinger beschriebene Verbindungen, die teils wieder nach den von ihm ausgearbeiteten Verfahren dargestellt werden mußten.

---

[1]) Ann. 395, p. 87 u. ff.
[2]) Ann. 409, p. 337.

Theoretischer Teil.

A. Chemisches.

In präparativer Hinsicht machten sich verschiedenerlei Schwierigkeiten bemerkbar, die bei der Arbeit Lenzingers nicht oder nur zum Teil aufgetreten waren.

Die direkte Umsetzung des Aethylesters mit Menthol nach dem Schema

$$CH_3\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOC_2H_5 + C_{10}H_{19}OH \rightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOC_{10}H_{19} + C_2H_5OH$$

führte nur in wenigen Fällen (Diacetessigester) zum Ziel. Meistens verlief die Umsetzung nicht nach obiger Gleichung oder nur unmeßbar langsam.[1]) Der Einführung von Gruppen (speziell von Acylgruppen) in den Acetessigsäurenmenthylester mittelst Natriumalkoholat nach dem Verfahren[2]), das Lenzinger häufig anwandte, stand oft die große Reaktionsfähigkeit der Halogenide (speziell der Säurechloride) mit dem Natriumaethylat hindernd im Wege.

Es seien hier die wichtigsten theoretischen Ergebnisse chemischer Natur beschrieben.

Isopropylacetessigsäurementhylester.

Die Einführung der Isopropylgruppe in den Acetessigester bietet insofern einige Schwierigkeiten, weil nach Bischoff[3]) der Natriumacetessigsäureaethylester sich in alkoholischer Lösung mit Isopropylbromid nicht umsetzt, hingegen mit dem Jodid leidlich gut reagiert. Dieser Autor erklärt diese auffallende Tatsache als die Folge einer sterischen Hinderung. Er nimmt an, daß im i-Propyljodid das Halogenatom weiter entfernt ist von der $-CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$-Gruppe als im i-Propylbromid, weshalb das erstere besser zum

[1]) Vgl. Lenzinger, Ann. 395, p. 89 und p. 100.
[2]) ibid. p. 89, 100 u. a. m.
[3]) B. 28, p. 2620.

Natrium des Natriumacetessigesters hinzukommt. Wäre diese, immerhin etwas gezwungene, Erklärung richtig, so sollte sich die Einführung der Diphenylmethangruppe mittelst Diphenylmethanbromid in den Acetessigester erst recht sehr schwierig, wenn nicht gar unmöglich gestalten. Denn die zwei großen Phenylreste, die bekanntlich viel Platz beanspruchen, sollten eine viel größere „dynamische Hinderung" hervorrufen wie die kleinen Methylreste. Wie aber gezeigt wird, entsteht der Diphenylmethanacetessigsäureaethylester auf diese Weise in relativ ordentlicher Ausbeute (35 % der Theorie).

Im Gegensatz zum Aetylester reagiert der Natriumacetessigsäurementhylester in alkoholischer Lösung auch nicht mit dem Isopropyljodid. Der Grund dazu ist wahrscheinlich auch nicht in der dynamischen Hinderung zu suchen.

Diphenylmethanacetessigsäurementhylester.

In präparativen Beziehungen zeigten sich auch hier große Schwierigkeiten.

Der Aethylester läßt sich, wie oben gesagt wurde, relativ leicht synthetisch erhalten. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bildet jedoch unsymmetrisches Diphenylaethan[1]), welches vom Aethylester durch Destillation im Vakuum getrennt werden konnte. Es entsteht wahrscheinlich aus dem Aethylester durch Alkoholyse nach folgender Gleichung:

$$CH_3—CO—\underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{CH}}—COOC_2H_5 + Br—CH\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} \rightarrow NaBr +$$

$$+ \begin{matrix}CH_3—CO—CH—COOC_2H_5\\ \qquad\qquad |\\ C_6H_5—CH—C_6H_5\end{matrix} \qquad \text{(I. Phase)}$$

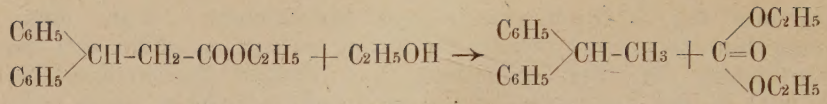
$$[CH_3—CO]—\underset{\displaystyle C_6H_5—CH—C_6H_5}{\underset{|}{CH}}—COOC_2H_5 + [C_2H_5O]H \rightarrow CH_3—COOC_2H_5 +$$

$$+ \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2—COOC_2H_5 \qquad \text{(II. Phase)}$$

Wie die dritte Phase, die Abspaltung der Carbaethoxylgruppe vor sich geht, ist noch nicht ganz aufgeklärt. Wahrscheinlich erfolgt sie ähnlich wie in dem Falle, den Wislicenus und Grützner[2]) beobachteten, indem 1 Mol Alkohol mit der —$COOC_2H_5$-Gruppe neutralen Kohlensäureester bildet.

---

[1]) Anschütz, Ann. 235, p. 165.
[2]) B. 42, p. 1930.



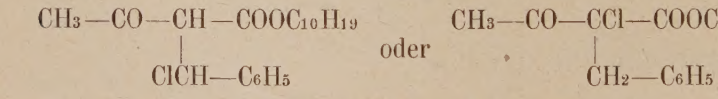
Bei der Synthese des Menthylesters, d. h. bei der Einwirkung von Diphenylbrommethan auf das in Alkohol gelöste Natriumsalz des Acetessigsäurementhylesters, war die Alkoholyse beinahe 100-prozentig. Gleichzeitig konnte eine beträchtliche Menge Menthol aus der Reaktionsmasse isoliert werden.

Erst bei völliger Abwesenheit von Alkohol und bei Anwendung von Benzol als Verdünnungsmittel konnte der Menthylester der Diphenylmethanacetessigsäure erhalten werden und zwar als Gemisch der Ester der beiden optisch aktiven Säuren.

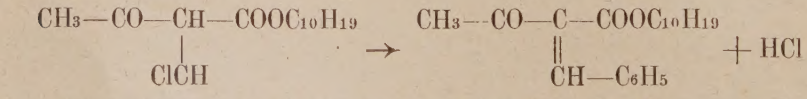
Die Umsetzung des Aethylesters mit Menthol lieferte ein Gemisch von unverändertem Aethylester, l- und d-Form des Menthylesters, das aber nicht vollständig in die Komponenten getrennt werden konnte.

Benzalacetessigsäurementhylester.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde die bisher benützte Methode, nämlich die Kondensation des Acetessigsäurementhylesters und Benzaldehyds mittelst Piperidin, nicht angewandt. Als Kondensationsmittel diente mir gasförmige Salzsäure. Arbeitet man unter guter Kühlung, so entsteht quantitativ das HCl-Anlagerungsprodukt



Es konnte nur eines dieser Isomeren erhalten werden. Im Gegensatz zu der analogen Verbindung beim Aethylester[1]) ist dieser Körper vollkommen beständig. Beim Kochen mit Sodalösung wird eher die Menthylgruppe als die Salzsäure abgespalten. Nur durch Schmelzen des Hydrochlorides im Vakuum kann die Salzsäure entfernt werden.



Diese Methode, bei der das Hydrochlorid als Zwischenprodukt auftritt, ist der alten vorzuziehen, da sie rascher verläuft und sehr gute Ausbeuten liefert.

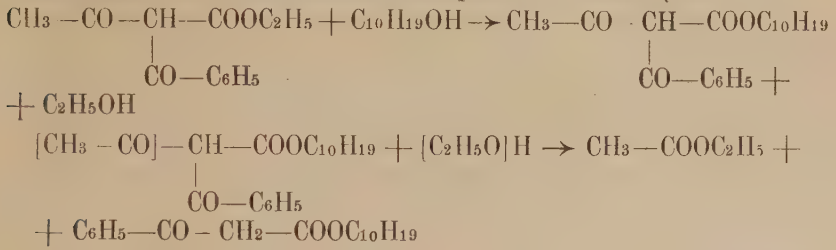
---

[1]) Claisen und Matthews, Ann. 218, p. 180; Knoevenagel, Ann. 281, p. 63.

Benzoylacetessigsäurementhylester.

Alle Versuche, zu diesem Körper zu gelangen, blieben erfolglos. Indessen führten sie zu einigen interessanten Beobachtungen, die wichtig sein dürften zur Kenntnis der β-Diketoester.

Beim Erhitzen des Benzoylacetessigsäureaethylesters mit Menthol bildet sich neben etwas Benzoyldehydracetsäure hauptsächlich Benzoylessigsäurementhylester und Essigsäureaethylester. Es ist dies ein weiteres, sehr interessantes Beispiel von Alkoholyse.



Eine ähnliche Abspaltung der Acetylgruppe durch Alkohol wurde beobachtet von Burckhardt[1]), als er Methylencampherchlorid auf Natriumacetessigester in Alkohol einwirken ließ. Direkt zu vergleichen mit obiger Reaktion wäre die Tatsache, die James[2]) aufgefunden hat. Als er nämlich Diacetessigsäureaethylester mit Natriumalkoholat und Jodmethyl methylieren wollte, erhielt er nur Methylacetessigester und Essigester. Die eine Acetylgruppe des Diacetessigesters wird sogar beim Stehen mit Wasser abgespalten.

Die beiden negativen Acylgruppen im Diacet- und Benzoylacetessigester haben, wie es scheint, einen gegenseitig lockernden Einfluß auf einander, sodaß eine der beiden Gruppen leicht der Alkoholyse oder der Hydrolyse zum Opfer fällt.

Auch die Synthesen des Esters mit Natriumacetessigsäurementhylester und Benzoylchlorid oder mit Natriumbenzoylessigsäurementhylester und Acetylchlorid in Alkohol und bei Ausschluß desselben blieben erfolglos.

---

[1]) B. 49, p. 2547.
[2]) Ann. 226, p. 217.

Umso auffallender ist die Tatsache, daß der

Dibenzoylessigsäurementhylester

dargestellt werden konnte, wenn auch in unbefriedigender Ausbeute.

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOC_{10}H_{19} + C_6H_5CO\text{-}Cl \rightarrow C_6H_5\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle CO\text{—}C_6H_5}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOC_{10}H_{19} + NaCl$$

Daß der Körper aus der großen Menge Oel, die bei der Reaktion entstand, überhaupt gefaßt werden konnte, ist dem Umstande zu verdanken, daß er sehr schwer löslich ist in Alkohol und ein großes Krystallisationsvermögen besitzt.

Aus dem entgegengesetzten Grunde konnte wahrscheinlich der Benzoylacetessigsäurementhylester aus dem öligen Reaktionsprodukte nicht isoliert werden, in dem er sicher zu einem hohen Prozentsatze vorhanden ist.

Acetbernsteinsäuremonomenthylester.

Es sind 2 isomere Monomenthylester denkbar. Beide wurden nach folgenden Gleichungen synthetisch dargestellt, wodurch ihre Konstitution sicher ist.

I $$CH_3\text{—}CO\text{—}\underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{CH}}\text{—}COOC_{10}H_{19} + Cl\text{—}CH_2\text{—}COOC_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3\text{—}CO\text{—}\underset{\displaystyle CH_2\text{—}COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}\text{—}COOC_{10}H_{19} \qquad \text{I}$$

II $$CH_3\text{—}CO\text{—}\underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{CH}}\text{—}COOC_2H_5 + Cl\text{—}CH_2\text{—}COOC_{10}H_{19} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3\text{—}CO\text{—}\underset{\displaystyle CH_2\text{—}COOC_{10}H_{19}}{\underset{|}{CH}}\text{—}COOC_2H_5 \qquad \text{II}$$

Interessant ist, daß bei der Umsetzung des Diaethylesters mit Menthol ein Gemisch von etwa 90 % Ester I und 10 % Ester II entsteht.

Brenztraubensäurementhylester.

Als die beste Methode zur Darstellung der Menthylester der Brenztraubensäure und ihrer Kondensationsprodukte mit Benzal-

dehyd und Zimmtaldehyd erwies sich die direkte Veresterung der freien Säure mit Menthol auf dem Wasserbade unter Anwendung von gasförmiger Salzsäure[1]).

Wenn man die obigen Ergebnisse betrachtet, so fällt einem auf, daß die Reaktionen gewöhnlich beim Menthylester anders verlaufen als beim Aethylester. Einige im Verlaufe dieser Arbeit bemerkten Unterschiede solcher Art mögen hier erwähnt werden.

In der Gruppe des Acetyl- und Benzoylessigesters zeigt sich eine große Verschiedenheit der beiden Ester im Verhalten zu den Hauptreagenzien auf β-Ketoester, nämlich gegen wässrige Natronlauge, Ferrichlorid und Kupferacetatlösung. Es sind dies typische Reagenzien auf die Enolgruppe. Eine kleine Tabelle gibt Aufschluß über den Gehalt an Enolform einiger Aethyl- und Menthylester.

Säure	Aethylester	Menthylester
$CH_3—CO—CH_2—COOH$	7,7 % Enol	17,4 % Enol
$CH_3—CO—CH(C_2H_5)—COOH$	3,1 % „	1,7 % „
$CH_3—CO—CH(CH_2—C_6H_5)—COOH$	5,0 % „	0,0 % „ (Keto-l-Form)
$CH_3—CO—CH(CH_2—COOH)—COOH$	3,7 % „	0,65 % „
$CH_3—CO—CH(CO—CH_3)—COOH$	sehr hoch ca. 90,0 % „	72,7 % „

Die Bestimmung der Enolmenge wurde ausgeführt durch Titration mit Brom und Thiosulfat nach der verbesserten Methode von K. Meyer[2]). Die Zahlen für die Aethylester sind außer beim Acetessigester einer seiner Abhandlungen[3]) entnommen.

Da durch Destillation die Ester an Enolform angereichert werden (frisch destillierter Acetessigsäureaethylester enthält 20 bis 25 % Enol, der Gehalt geht beim Stehen auf 7,71 % hinunter)[4]), so wurden sie nur nach längerem Stehen zur Titration verwendet, selbst auf die Gefahr hin, nicht mehr ganz rein zu sein.

[1]) McKenzie, Jour. chem. soc., Tr. 1905 II, p. 138.
[2]) B. 44, p. 2720.
[3]) B. 45, p. 2850.
[4]) Ann. 380, p. 229.

Aus der Tabelle geht nun folgendes hervor:

1. Der Acetessigsäurementhylester enthält im Gleichgewicht, obwohl er in Alkalien fast unlöslich ist und kein Kupfersalz bildet[1]), etwa $2^1/_2$ mal so viel Enol wie der Aethylester, der bekanntlich in Alkalien sich momentan löst und leicht ein Kupfersalz gibt. Dieses abweichende Verhalten des Acetessigsäurementhylesters kann nur erklärt werden durch eine große Umlagerungsträgheit desselben. Sobald neben der mit Menthol veresterten Karboxylgruppe eine solche, die mit Aethylalkohol verestert ist, eingeführt wird, z. B. im Acetbernsteinsäurementhylester, so löst sich die Verbindung trotz eines sehr viel geringeren Gehaltes an Enolform momentan in Alkalien auf.

2. Tritt eine Acetylgruppe in den Acetessigester ein, so verschiebt sich das Gleichgewicht der beiden tautomeren Formen beträchtlich zugunsten der Enolform (Aethylester ca. 90 %, Menthylester ca. 72 % Enol). Der Acetylacetessigsäurementhylester zeigt deshalb auch die Leichtlöslichkeit in wässrigen Alkalien. Er gibt sogar ein schön krystallisierendes hellblaues Kupfersalz, das einzige, das von einem Menthylester dargestellt werden konnte.

Auffallend ist, daß mehrere einfach substituierte Acetyl- und Benzoylessigsäurementhylester nur in der Ketoform bekannt sind, obwohl eine Enolform leicht möglich wäre. Es sind dies:

1. Benzylacetessigester,
2. Styrylbenzoylessigester,
3. Phenylacetessigester,
4. Phenylbenzoylessigester,
5. Diphenylmethanacetessigester.

Die 4 ersten wurden schon von Lenzinger als Ketoformen erkannt. Die Aethylester der ersten 3 Verbindungen enthalten Enol und lösen sich in Alkalien. Bei den Aethylestern der Phenylbenzoyl- und Diphenylmethanacetessigsäure konnte mit Ferrichlorid keine Reaktion auf Enolform erhalten werden.

Da die Ketoformen der monosubstituierten Acetyl- und Benzoylessigester ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, so trat in allen Fällen, in denen nur die Ketoform existiert, durch die Einwirkung des Menthols eine sterische Spaltung in l-Säure-l-Menthylester (l-Form) und in d-Säure-l-Menthylester (d-Form) ein. Gewöhnlich konnte nur eine Komponente gefaßt werden. (Das Nähere im optischen Teil.)

Wie die Keto-Enolumlagerung beim Menthylester viel träger verläuft als beim Aethylester, oder überhaupt nicht eintritt, so erfolgen alle andern von Aethylestern bekannte Reaktionen bei den entsprechenden Menthylestern viel langsamer oder gar nicht. So

[1]) Lenzinger, Ann. 395, p. 87.

z. B. gestaltet sich die Einführung von Gruppen beim Menthylester viel schwieriger als beim Aethylester (Isopropylacetessigester). α-ständige Wasserstoffatome oder Halogenatome einer mit Menthol veresterten Säure sind nicht mehr sehr reaktionsfähig. $Cl—CH_2—COOC_{10}H_{19}$ reagiert mit dem Natriumsalz des Acetessigsäureaethylesters nur bei Anwendung hochsiedender Lösungsmittel und dann auch nur sehr unvollkommen. Claisen'sche Kondensationen mit Natriumaethylat sind bei Menthylestern undurchführbar. So z. B. erhält man aus Essigsäurementhylester und Oxalsäurediaethylester mit Natriumaethylat nur Spuren eines Natriumsalzes, das wahrscheinlich nicht einmal das des Oxalessigsäurementhylesters ist. Dagegen wird der Essigsäurementhylester zerstört, sodaß große Mengen freies Menthol auftreten. Alle diese Reaktionen verlaufen mit dem Aethylester anstandslos.

Den Entscheid, ob die Größe des Menthylmoleküls oder der Umstand, daß Menthol ein sekundärer Alkohol ist, diese Unterschiede im Reaktionsverlauf bedingt, kann nur eine Untersuchung mit größerem Tatsachenmaterial fällen.

B. Optisches.

I. Allgemeines.

Alle Polarisationen wurden womöglich in 10 %iger Benzollösung ausgeführt. Alkohol kam nur zweimal, bei Acetessigester und beim Phenylbenzoylessigester, zur Anwendung. Flüssige Körper wurden außer in Lösung auch in Substanz polarisiert. Der Polarisationsapparat, ein Halbschattenapparat, stammt aus den Werkstätten von Schmidt & Haensch in Berlin, besitzt ein dreiteiliges Gesichtsfeld und erlaubt eine Ablesungsgenauigkeit von ± 0,01 °. Die Messungen wurden bei 20 ° C für 4 Wellenlängen durchgeführt.

C-Linie, $\lambda_C = 656{,}3$ μμ; D-Linie, $\lambda_D = 589{,}3$ μμ,
E-Linie, $\lambda_E = 546{,}3$ μμ; F-Linie, $\lambda_F = 486{,}1$ μμ.

Das spezifische Gewicht wurde bestimmt mit einem Ostwald-Sprengel'schen Pyknometer im Wasserbade von 20 ° C (Fehler ± 0,05 ° C).

Die Berechnung von $[\alpha]_\lambda$ geschah nach der bekannten Formel $[\alpha]_\lambda = \frac{\alpha_\lambda \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$, worin p = Prozentgehalt, d = Dichte der Lösung und l = Länge der Polarimeterröhre im dm ist (0,5 dm für Flüssigkeiten, 1,0 dm für Lösungen).

Zur Bestimmung der charakteristischen Wellenlänge $\lambda\alpha$ diente die Formel von A. Hagenbach[1]) in der von A. Akermann[2]) etwas umgeänderten Form.

$$\lambda\alpha = \sqrt{\frac{1}{\nu_a^2}} \cdot \nu_a^2 = 3{,}3508 - 0{,}5577 \cdot \frac{[\alpha]_C + [\alpha]_E - [\alpha]_F}{[\alpha]_D - [\alpha]_C}$$

II. Spezielles.

Optische Untersuchungen.

Benzol als Lösungsmittel hat wohl auf die Größe der spezifischen Drehung einen Einfluß, nicht aber auf die Form der Rotationsdispersionskurve, d. h. die charakteristische Wellenlänge $\lambda\alpha$ bleibt ungefähr gleich, ob man die Substanz in Benzollösung oder ohne Lösungsmittel polarisiert. (Dazu eignen sich natürlich nur solche Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind.)

Wenigstens scheint bei den bis jetzt untersuchten Körpern der Acetyl- und Benzoylessigsäurementhylester-Reihe das Keto-Enol-Gleichgewicht durch Lösen in Benzol nicht bedeutend gestört zu werden. Denn, würde beim Lösen in Benzol eine Aenderung des Gleichgewichtes zugunsten der Enolform eintreten, so müßte die dabei entstehende Doppelbindung wegen ihres ungesättigten Charakters $\lambda\alpha$ wesentlich nach Blau hin verschieben, d. h. die Kurve für die Rotationsdispersion müßte steiler werden. Folgende Zusammenstellung zeigt, daß das mit Ausnahme des Acetessigesters nicht der Fall ist.

Säure	Ohne Lösungsmittel	In Benzollösung
$CH_3—CO—CH_2—COOH$	$\lambda\alpha = 679{,}7$	$\lambda\alpha = 672{,}5$
$CH_3—CO—C(C_2H_5)_2—COOH$	$\lambda\alpha = 691{,}0$	$\lambda\alpha = 690{,}7$
$CH_3—CO—CH(CH_3—CH—CH_3)—COOH$	$\lambda\alpha = 674{,}6$	$\lambda\alpha = 678{,}2$
$CH_3—CO—CH(CO—CH_3)—COOH$	$\lambda\alpha = 628{,}4$	$\lambda\alpha = 627{,}5$

Auch die beiden Acetbernsteinsäuremonomenthylester zeigen nur eine Abweichung von höchstens 3,5 μμ.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 89, p. 582.
[2]) Diss., Basel 1918.

Einzig und allein beim Acetessigester findet eine Aenderung des Gleichgewichtes statt, was auch dadurch zum Ausdruck kommt, daß der Ester in Benzollösung eine kleine Mutarotation zeigt.[1])

Einen starken Einfluß des Benzols auf die Kurvenform beobachtete Wild[2]) bei seinen Körpern mit der aktiven Amylgruppe.

Die charakteristische Wellenlänge für ganz gesättigte Acetessigsäurementhylester dürfte wohl bei etwa 690 μμ liegen. Dafür spricht, daß der Diaethylacetessigsäurementhylester, der ja keine Enolform mehr bilden kann, $\lambda\alpha = 691$ μμ besitzt.

Für Körper, welche in einem allelotropen Zustande, d. h. im Gleichgewichte von Keto- und Enolform, sich befinden, dürfte $\lambda\alpha = 681$ μμ betragen.

Alkohol übt oft, aber nicht immer, einen großen Einfluß auf das Drehungsvermögen aus, wie z. B. im Falle des Phenylbenzoylessigsäurementhylesters, wo die spezifische Drehung von $[\alpha]_D = +21{,}10^0$ nach $[\alpha]_D = -58{,}91^0$ umschlägt. Beim Acetessigester ist hingegen der Einfluß sehr gering.

Die Größe der spezifischen Drehung wird jedoch vom Benzol ziemlich stark beeinflußt.

Säure	Ohne Benzol	In Benzol
$CH_3—CO—CH_2—COOH$	$[\alpha]_D = -69{,}13^0$	$[\alpha]_D = -68{,}08^0$
$CH_3—CO—CH(CO—CH_3)—COOH$	$[\alpha]_D = -79{,}56^0$	$[\alpha]_D = -66{,}88^0$
$CH_3—CO—C(C_2H_5)(C_2H_5)—COOH$	$[\alpha]_D = -55{,}68^0$	$[\alpha]_D = -50{,}77^0$

Ebenso zeigt die Benzollösung des Isopropylacetessigesters und die des Brenztraubensäureesters eine kleinere spezifische Drehung als die reine Substanz.

Bei den Acetbernsteinsäureestern liegt die Sache gerade umgekehrt, wie folgende Zahlen erkennen lassen.

Ester	Ohne Benzol	In Benzol
$CH_3—CO—CH(CH_2—COOC_2H_5)—COOC_{10}H_{19}$	$[\alpha]_D = -56{,}67^0$	$[\alpha]_D = -57{,}80^0$
$CH_3—CO—CH(CH_2—COOC_{10}H_{19})—COOC_2H_5$	$[\alpha]_D = -48{,}80^0$	$[\alpha]_D = -51{,}59^0$

Wie schon oben klargelegt wurde, kann die Verschiedenheit von $[\alpha]_D$ nicht auf einer Keto-Enolumlagerung beruhen (wie eine

[1]) Lenzinger, Ann. 395, p. 88.
[2]) Ann. 414, p. 118 u. a. m.

solche auch für den Diaethylacetessigester undenkbar wäre), da ja $\lambda\alpha$ keinen großen Schwankungen unterworfen ist. Es muß hier ein bis jetzt noch unbekannter Grund vorliegen. (Wahrscheinlich Additionsverbindungen mit dem Benzol.)

I. Alkylderivate. (Nr. 1—4 der Tabelle.)

Das Verhalten der Alkylderivate des Acetessigsäurementhylesters in Bezug auf die spezifische Drehung entspricht völlig den Regeln, die Rupe[1]) früher aufgestellt hat.

Säure	In Benzol	
$CH_3—CO—CH_2—COOH$	$[\alpha]_D = -68{,}08^0$	
$CH_3—CO—CH(C_2H_5)—COOH$	$[\alpha]_D = -60{,}26^0$	Lenzinger
$CH_3—CO—CH(CH_3—CH—CH_3)—COOH$	$[\alpha]_D = -59{,}74^0$	
$CH_3—CO—CH(CH_2—CH_2—CH_3)—COOH$	$[\alpha]_D = -57{,}27^0$	Lenzinger
$CH_3—CO—C(C_2H_5)(C_2H_5)—COOH$	$[\alpha]_D = -50{,}77^0$	
$CH_3—CO—CH(CH_2—C_6H_5)—COOH$	$[\alpha]_D = -55{,}10^0$	(d + l)-Form
$CH_3—CO—CH(C_6H_5—CH—C_6H_5)—COOH$	$[\alpha]_D = -53{,}69^0$	(d + l)-Form

Die dort erwähnten Gesetzmäßigkeiten lassen sich auch hier wieder konstatieren. Zum Beispiel:

1. Das spezifische Drehungsvermögen sinkt mit der Größe des Substituenten.

2. Bei zwei isomeren Substituenten übt derjenige, welcher die unverzweigte (längere) Kette besitzt, den größeren Einfluß auf die Drehung aus. (Isopropylacetessigester dreht stärker als n-propylderivat.)

3. Ersatz von Methyl durch Phenyl verkleinert das Drehungsvermögen. (Aethyl-Benzylderivat, Isopropyl-Diphenylmethanderivat.)

---

[1]) Ann. 369, p. 368.

II. Acetbernsteinsäureester. (Nr. 5—7 der Tabelle.)

Die beiden Acetbernsteinsäureester dürfen als normal dispergierend angesehen werden.

I. $CH_3—CO—CH(CH_2—COOC_2H_5)—COOC_{10}H_{19}$ $[\alpha]_D = -57{,}80^0$ $\lambda\alpha = 671{,}2$

II. $CH_3—CO—CH(CH_2—COOC_{10}H_{19})—COOC_2H_5$ $[\alpha]_D = -51{,}59^0$ $\lambda\alpha = 685{,}3$

Ihr Drehungsvermögen und der Verlauf ihrer Rotationsdispersionskurve stimmt völlig mit der Theorie überein. Die Drehung ist beim Ester I größer als beim Ester II, weil die wirksame CH_3—CO-Gruppe näher beim Menthol steht.

Geht der Ester in Enolform über,

I. $CH_3—C(OH)=C(CH_2—COOC_2H_5)—COOC_{10}H_{19}$ II. $CH_3—C(OH)=C(CH_2—COOC_{10}H_{19})—COOC_2H_5$

so steht im Falle II die Doppelbindung weiter vom Menthol weg. Der Körper scheint gesättigter und deshalb liegt $\lambda\alpha$ für den Ester II nahe bei 690 μμ, nämlich bei 687 μμ, während im ersten Falle unter dem Einfluß der Doppelbindung $\lambda\alpha$ etwas nach Blau bis 671 μμ verschoben worden ist.

Die spezifische Drehung des durch Umsetzung gewonnenen Acetbernsteinsäuremonomenthylesters, $[\alpha]_D = -56{,}38^0$, liegt zwischen der der beiden synthetisch dargestellten Ester. Man kann deshalb annehmen, daß der „Umsetzungsester" ein Gemisch der beiden Ester I und II sei. Es läßt sich dann das Verhältnis der beiden Komponenten ausrechnen.

Aus $[\alpha]_C$ berechnet erhält man 89,65 % I und 10,35 % II.

Aus $[\alpha]_F$ berechnet erhält man 92,83 % I und 7,17 % II.

Der „Umsetzungsester" besteht somit aus etwa

90 % $CH_3—CO—CH(CH_2—COOC_2H_5)—COOC_{10}H_{19}$ und 10 % $CH_3—CO—CH(CH_2—COOC_{10}H_{19})—COOC_2H_5$

III. Sterisch gespaltene Ester. (Nr. 8—10 der Tabelle.)

Mehrere von Lenzinger dargestellte Ester

Benzylacetessigsäurementhylester,
Styrylbenzoylessigsäurementhylester,
Phenylbenzoylessigsäurementhylester,

zu denen sich jetzt noch der

Diphenylmethanacetessigsäurementhylester

gesellt, erwiesen sich als Menthylester optisch aktiver Säuren; d. h. die ursprünglich racemische Säure wurde durch die Verbindung mit dem optisch aktiven Menthol sterisch gespalten.

Als Typ für diese Klasse von Estern sei der Diphenylmethan acetessigsäurementhylester gewählt, da derselbe in zwei wohl cha rakterisierten, optischen Antipoden gefaßt und gemessen werden konnte.

Diese beiden sterischen Spaltlinge sind nun nicht einfach zwei Spiegelbildisomere wie z. B. die beiden optisch aktiven Gährungs-milchsäuren, sondern es sind zwei verschiedene Körper mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften, weshalb die Trennung durch Krystallisation hatte durchgeführt werden können.

l-Säure—l-Menthol = l-Form (Smp. 90°).
d-Säure—l-Menthol = d-Form (Smp. 118°).

Zum Vergleich mit andern Estern mußte natürlich die „inaktive“ (d + l)-Form herangezogen werden. Sie wurde erhalten durch Vermischen genau gleicher Teile d- und l-Form.

Die spezifische Drehung der (d + l)-Form steht mit $[\alpha]_D = -53{,}69^0$ hinter der des Isopropylacetessigesters mit $[\alpha]_D = -59{,}74^0$ nach, was mit der Theorie in völligem Einklang steht. Sehr frappant ist hingegen der normale Verlauf der Rotationsdispersionskurve, $\lambda\alpha = 679{,}3$ μμ. Denn man sollte eigentlich erwarten, daß die beiden ungesättigten Phenylreste auf das asymmetrische Kohlenstoffatom des Menthols (es sind eigentlich deren 3, jedoch summieren sich die Partialdrehungen zu einer Resultante, die wie von einem einzigen herrührend sich verhält) einen sehr energischen Einfluß ausübten, und daß daher die Dispersionskurve auf jeden Fall einen ziemlich hohen Grad von „relativer Anomalität“ [1]) aufweise. Leider können keine Parallelen gezogen werden zwischen diesem und ähnlich gebauten Körpern, da alle homologen Verbindungen sterisch gespalten sind, dabei aber jeweils nur eine der Komponenten, nämlich die l-Form bekannt ist.

I. $CH_3—CO—CH(CH_2—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$ $[\alpha]_D = -121{,}21^0$ $\lambda\alpha = 736{,}5$

II. $CH_3—CO—CH(CH_3—CH—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$ $[\alpha]_D = -108{,}16^0$ $\lambda\alpha = 635{,}2$ (Wild)

III. $CH_3—CO—CH(C_6H_5—CH—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$ $[\alpha]_D = -65{,}15^0$ $\lambda\alpha = 652{,}7$ (l-Form)

[1]) Vgl. Ann. 409, p. 352.

Da bei III bewiesen ist, daß die l-Form vorliegt, bei I aber dasselbe, wie weiter unten gezeigt wird, höchst wahrscheinlich ist, so liegt der Schluß nahe, daß Wild[1]) den Phenylmethylmethanacetessigsäurementhylester (II) auch nur als l-Form in den Händen gehabt habe, was er auch annimmt, um das anomale Verhalten dieser Verbindung zu erklären. Zwischen diesen drei Körpern hat sich folgende, vielleicht auch nur zufällige Uebereinstimmung ergeben.

Multipliziert man nämlich die spezifische Drehung für die D-Linie mit dem Molekulargewicht des Substituenten und dividiert durch 100, so erhält man

für I = 110,4; für II = 113,7; für III = 108,9.

Sehr auffallend ist die Tatsache, daß die beiden optischen Antipoden des Diphenylmethanacetessigsäurementhylesters verschiedene Rotationsdispersionskurven aufweisen. Daß die beiden Körper verschieden stark drehen, ist selbstverständlich; merkwürdig jedoch ist, daß die d-Form eine zu flache Kurve gibt mit $\lambda\alpha$ = 737,8 μμ und die l-Form eine zu steile mit $\lambda\alpha$ = 652,7 μμ. Die Verschiebung von $\lambda\alpha$ nach Blau hin kann bei allen l-Formen beobachtet werden.

l-Diphenylmethanacetessigester . . .	$\lambda\alpha$ = 652,7 μμ
l-Benzylacetessigester	$\lambda\alpha$ = 636,5 μμ
l-Phenylmethylmethanacetessigester . .	$\lambda\alpha$ = 635,2 μμ
l-Styrylbenzoylessigester	$\lambda\alpha$ = 653,9 μμ

Die „relative Anomalität" der Rotationsdispersionskurven der sterisch gespaltenen Ester hängt also nicht ab vom Einfluß einer negativen (Phenyl-) Gruppe, (sonst müßte die (d + l)-Form des Diphenylmethanacetessigesters auch eine relativ anomale Kurve geben), sondern sie ist einzig und allein bedingt durch die gegenseitige Beeinflussung der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome. Eine kleine Arbeit von Tschugaeff[2]) gibt auf diesem Gebiete einen Fingerzeig.

Dieser Autor hat nämlich den l-Menthylester der d-β-Campher-sulfosäure dargestellt und dessen Rotationsdispersion gemessen. Bei der graphischen Darstellung erhielt er eine Kurve, die „total anomal" verlief, d. h. die ein Maximum im sichtbaren Teile des Spektrums in der Nähe der E-Linie aufwies. Dieser auffallende, anomale Kurvenverlauf, der sonst nur bei stark gefärbten Substanzen gefunden wurde, kann nicht durch das Cotton'sche Phänomen[3]) erklärt werden. Einzig und allein ausschlaggebend für die totale Anomalität sind die beiden entgegengesetzt drehenden optisch aktiven Kohlenstoffatome des Menthols und der Säure. Zwei im

[1]) Ann. 414, p. 115.
[2]) B. 44, p. 2024.
[3]) Cotton, Ann. chim. phys. [7], 8, p. 347; vgl. B. 42, p. 2244 (Tschugaeff).

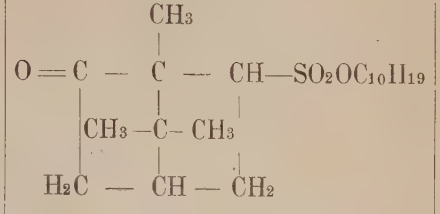
Tabelle

der sterisch gespaltenen Ester.

Bemerkungen:

Alle Messungen sind, wie anfangs erwähnt wurde, für $\lambda_E =$ 546,3 μμ ausgeführt worden. Bei den Zahlen von Tschugaeff hingegen bezieht sich $[\alpha]_E$ auf eine Wellenlänge von 527 μμ.

Um nun $\lambda\alpha$ nach der Formel von Hagenbach berechnen zu können (die dort enthaltenen Konstanten gelten nur für die 4 im allgemeinen optischen Teil aufgeführten Wellenlängen), wurde auf der Kurventafel das $[\alpha]_E$ für die Wellenlänge 546,3 μμ abgelesen und diese Zahl (z. B. bei der l-Form 89,3 statt 98,3) verwendet.

Nr.	Formel	Lösungsmittel	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$	$[M]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F^{20}}{[\alpha]_C^{20}}$	$\lambda\alpha$	Bemerkungen
1.	$CH_3—CO—CH(C_6H_5—CH—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 42,62°	— 53,69°	— 63,31°	— 82,43°	— 218,12°	1,93	679,3	
1 d.	d-Form	„	— 33,83°	— 41,94°	— 48,18°	— 60,00°	— 170,37°	1,77	737,8	
1 l.	l-Form	„	— 51,13°	— 65,15°	— 78,04°	— 103,94°	— 264,68°	2,01	652,7	
2.	$CH_3—CO—CH(CH_2—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 43,43°	— 55,10°	— 65,20°	— 85,85°	— 181,95°	1,97	664,9	Körper vom Smp. 48—51°.
2 d.	d-Form	„	+ 7,19°	+ 11,01°	+ 15,27°	+ 25,03°	+ 36,34°	3,48	530,1	Berechnet aus 2 d und 2 l.
2 l.	l-Form	„	— 94,05°	— 121,21°	— 145,67°	196,73°	— 400,28°	2,09	636,5	
3.		Tolnol	— 34,9°	— 44,1°	λ_E=527 μμ. — 56,1°	— 67,5°		1,93	674,4	Berechnet aus 3 d und 3 l.
3 d.	d-Form	„	— 12,04°	— 13,45°	— 13,95°	— 12,86°			imaginär	Tschugaeff, B. 44, p. 2024.
3 l.	l-Form	„	— 57,9°	— 74,7°	— 98,3°	— 122,0°		2,12	630,7	Tschugaeff, loc. cit.
4 l.	$CH_3—CO—CH(CH_2—CH=CH—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 67,41°	— 86,08°	— 102,18°	— 135,71°	— 360,06°	2,01	653,9	

gleichen Sinn drehende Kohlenstoffatome summieren ihre Wirkung zu einer überaus steilen Kurve, wie Tschugaeff[1]) an Hand des l-β-Camphersulfosäure-l-Menthylesters gezeigt hat.

Dieser Forscher nennt dieses Phänomen, wie es bei dem Menthylester der d-β-Camphersulfosäure auftritt, die intramolekulare Dispersionsanomalie. Wie er in der gleichen Abhandlung nachgewiesen hat, müssen, um eine total anomale Kurve zu erhalten, die beiden Komponenten mit den entgegengesetzt drehenden C-Atomen in einem bestimmten Verhältnis zu einander stehen, das abhängig ist von der jeweiligen Größe des Dispersionsquotienten $\frac{|\alpha|_F}{|\alpha|_C}$. Im Falle des d-β-Camphersulfosäurementhylesters ist dieses Verhältnis, das ja stöchiometrisch gegeben ist, gerade ein günstiges.

Man muß sich das so vorstellen, daß jeder der beiden aktiven Komplexe seine eigene Rotationsdispersionskurve geben würde; die Resultante aus diesen beiden ist die experimentell gefundene Kurve. Unter ganz bestimmten Bedingungen kann dann diese letztere anomal werden, d. h. entweder über ein Maximum, über ein Minimum oder ganz gerade verlaufen.

(Anmerkung: Einen ähnlichen Fall, der von Tschugaeff als extramolekulare optische Dispersionsanomalie benannt wurde, beobachtete Biot[2]). als er eine Lösung von d-Campher in linksdrehendem Terpentinöl polarisierte. Bei einer bestimmten Konzentration erhielt er auch eine Kurve, die ein Maximum aufwies. Bei dieser Gelegenheit wurde überhaupt die erste anomale Rotationsdispersion entdeckt.)

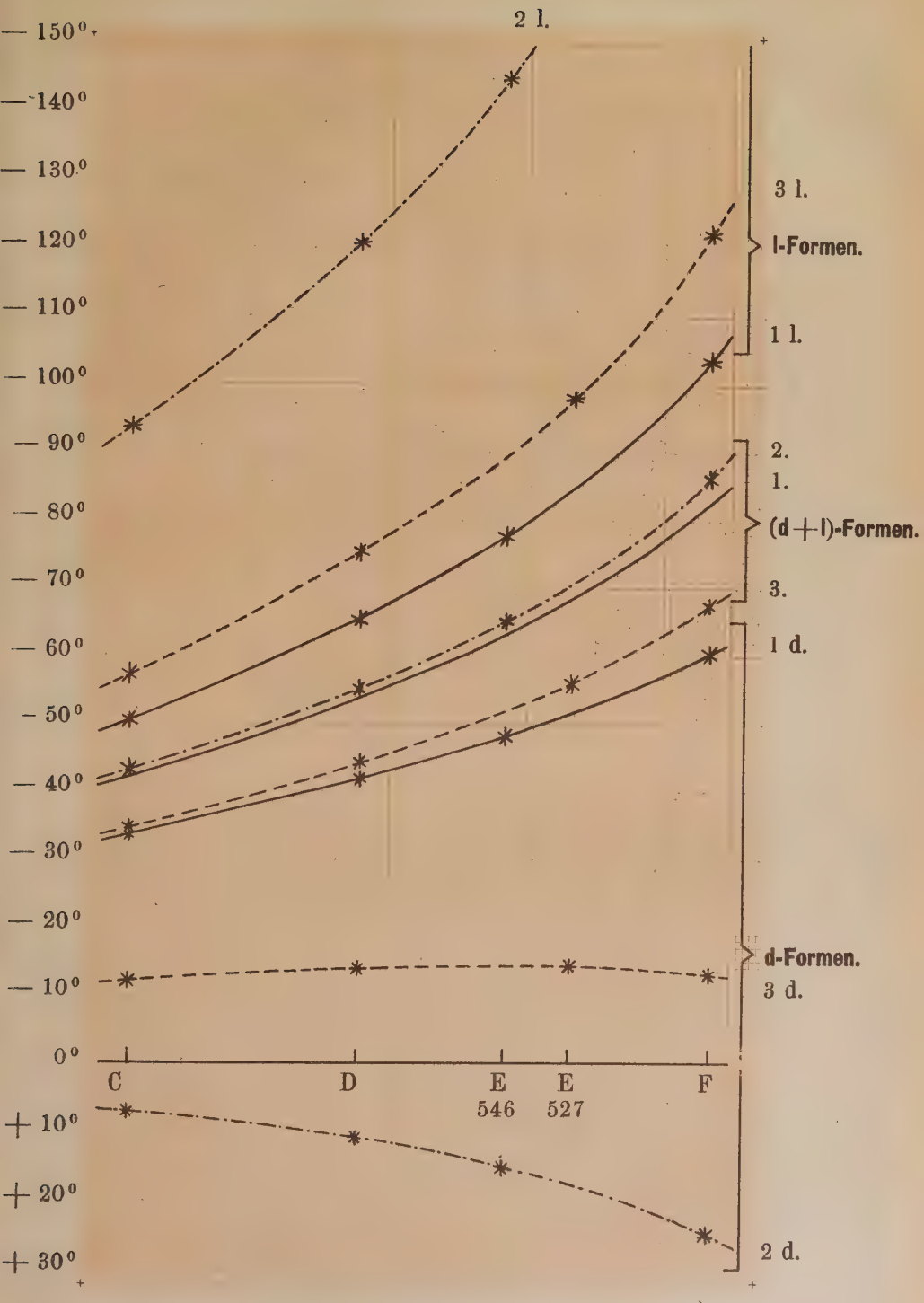
Eine Tabelle und eine Kurventafel mögen die Analogie zwischen β-Camphersulfosäureester und Diphenylmethanacetessigester einerseits und zwischen β-Camphersulfosäureester und Benzylacetessigester anderseits illustrieren und klarlegen.

Vorerst seien noch folgende Punkte erwähnt:

1. Da bei dem Diphenylmethanacetessigester die spezifischen Drehungen für die (d + l)-Form beinahe genau das arithmetische Mittel aus den entsprechenden Zahlen für die d-Form und die l-Form sind, so glaubte ich mich berechtigt, annehmen zu dürfen, daß diese Beziehung auch für andere sterisch gespaltene Körper gelte. Die Daten für den (d + l)-β-Camphersulfosäurementhylester sind nicht gemessen, sondern aus den Tschugaeff'schen Zahlen für die optischen Antipoden berechnet worden. Daß dies erlaubt war, zeigt die gefundene Zahl für die charakteristische Wellenlänge der (d + l)-Form $\lambda\alpha = 674{,}4$ μμ.

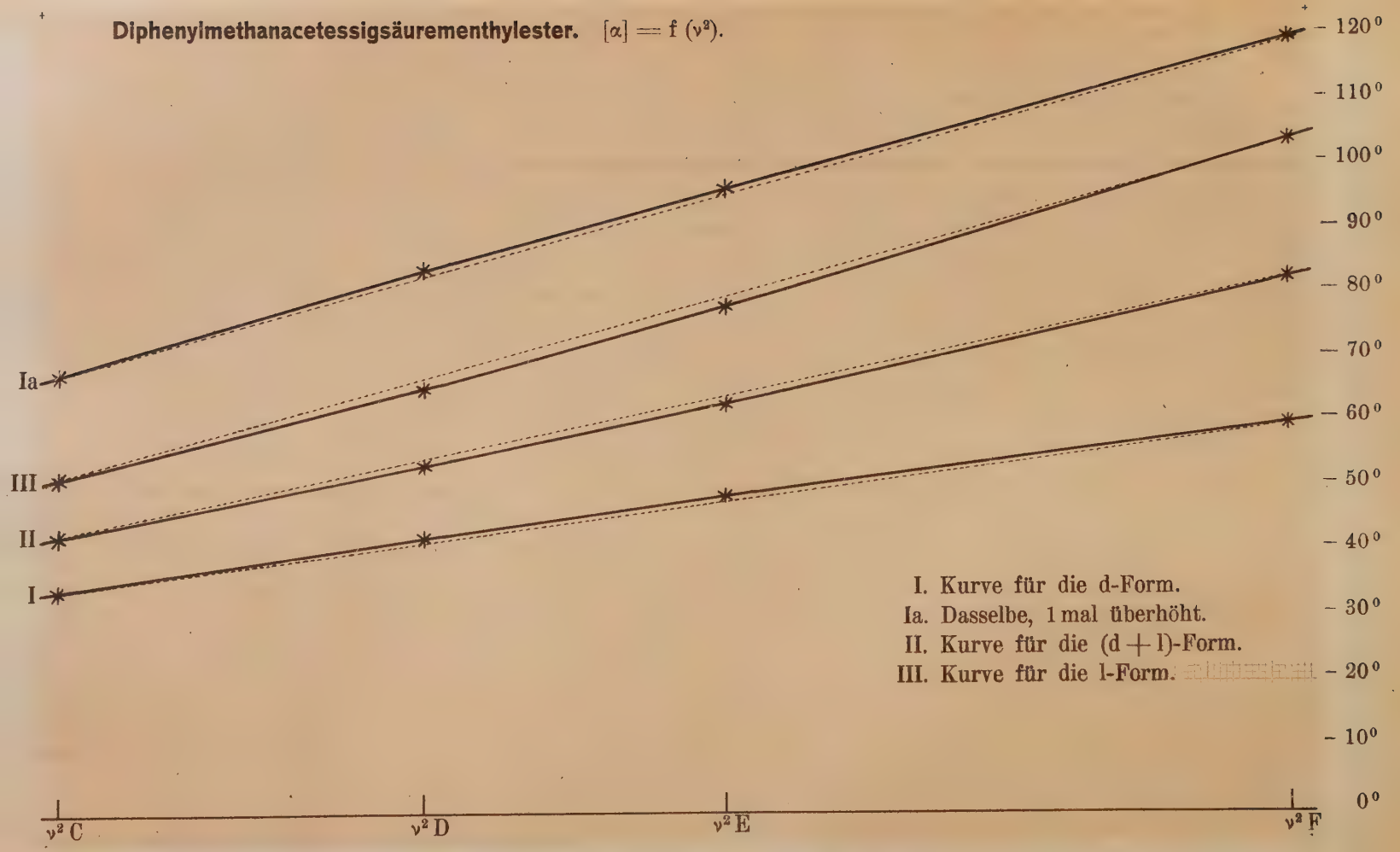
[1]) B. 44, p. 2027.

[2]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen, II. Auflage 1908, p. 135.



Sterisch gespaltene Ester. $\alpha = f(\lambda)$

Diphenylmethanacetessigsäurementhylester. $[\alpha] = f(\nu^2)$.



I. Kurve für die d-Form.
Ia. Dasselbe, 1 mal überhöht.
II. Kurve für die (d + l)-Form.
III. Kurve für die l-Form.

2. Das bei der Synthese des Benzylacetessigesters (s. exp. Teil) erhaltene Gemisch von d- und l-Form, das trotz öfterem Umkrystallisieren immer denselben Schmelzpunkt 48—51° besaß, wurde als die (d + l)-Form, also aus gleichen Teilen d- und l-Form bestehend, (willkürlich) angenommen. Daß ich auch zu dem Schritt berechtigt war, zeigt $[\alpha]_D = -55{,}10$ und $\lambda\alpha = 664.9$ μμ. Aus den Zahlen für diese (d + l)-Substanz und denen für die reine l-Form konnte die Rotationsdispersion der d-Form berechnet werden.

Aus der Tabelle geht einmal hervor, daß beim Benzylacetessigsäurementhylester ein viel größerer Unterschied besteht in der Größe der spezifischen Drehung zwischen der (d + l)-Form und den Antipoden als beim Diphenylmethanacetessigsäurementhylester (Differenz für $[\alpha]_D = \pm 66°$ gegen $\pm 12°$). Man kann also direkt sagen, daß die optisch aktive Benzylacetessigsäure eine viel größere Eigendrehung besitzt als die Diphenylmethanacetessigsäure. Es kommt dies daher, daß das asymmetrische Kohlenstoffatom der Säure im letzteren Falle sehr stark von den beiden Phenylgruppen beeinflußt wird. Die Wirkungssphäre dieser Phenylgruppen erstreckt sich nicht bis zum asymmetrischen C-Atom des Menthols, sondern bloß auf das asymmetrische C-Atom der Säure; deshalb ist λα beim (d + l)-Diphenylmethanacetessigester nicht nach Blau verschoben.

Des weiteren ersieht man aus der Zusammenstellung, daß die charakteristische Wellenlänge für die (d + l)-Form nur geringen Schwankungen unterworfen ist (665—678 μμ), während diejenige für die Komponenten alle Werte annehmen kann, ja sogar beim d-β-Camphersulfosäurementhylester imaginär wird.

Die graphische Tabelle bringt sehr deutlich die drei Kurvengruppen zur Anschauung. Die Kurven 1, 2 und 3 |(d + l)-Form| bleiben infolge ihrer ähnlichen spezifischen Drehung nahe beieinander, während diejenigen der optischen Antipoden mehr oder weniger divergieren.

Denkt man sich in der Kurve 1 d den Dispersionsquotienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ der d-Säure größer werden, so wird sie immer horizontaler und flacher; es wird ein Moment eintreten, in dem die Kurve eben ihre Richtung ändert. Diesen Moment stellt gerade der d-β-Camphersulfosäurementhylester 3 d dar. Bei der weiteren Zunahme des Dispersionsquotienten und gleichzeitiger Vergrößerung der spezifischen Drehung der d-Säure kommt die Kurve in den anderen Quadranten und erhält die Form, wie sie für 2 d (Benzylacetessigester d-Form) gezeichnet ist. Es besteht also ein kontinuierlicher Uebergang von der normalen Kurve 1 d über die anomale 3 d wieder zur normalen 2 d. (Denn letztere wird, obwohl sie im anderen Quadrante liegt,

als normal bezeichnet.) Wegen der Steilheit der Kurve für den l-Benzylacetessigsäurementhylester und wegen der großen spezifischen Eigendrehung der Benzylacetessigsäure muß die d-Form die gezeichnete Kurve 2 d haben, denn die Rechtsdrehung der Säure überwiegt bedeutend die Linksdrehung des Menthols. Trotzdem ist die Kurve eine normale; aber Tschugaeff sagt ganz richtig: „Selbstverständlich ist es die Sache eines reinen Zufalls, wenn die absoluten Drehungswerte und die Dispersionsverhältnisse so ausfallen, daß die beiden sich addierenden Kurven eine typische anomale Dispersionskurve geben“ (Seite 2025).

Trägt man die Werte für die Rotationsdispersion des Diphenylmethanacetessigsäurementhylesters als Funktion von ν^2 auf ($[\alpha] = f(\nu^2)$), so sieht man deutlich, daß die Kurve für die d-Form bereits eine Aenderung in ihrem Verlaufe aufweist, indem sie sich nach der entgegengesetzten Richtung zu krümmen beginnt, also schon an der Grenze von „relativ“ zu vollständig anomal ist.

Wenn ein d-Kohlenstoffatom auf die Rotationsdispersionskurve eines l-Kohlenstoffatoms verflachend einwirkt, so muß im Gegensatz dazu die Summationskurve zweier l-Kohlenstoffatome sehr steil ausfallen und die charakteristische Wellenlänge $\lambda\alpha$ muß stark nach Blau verschoben werden. Wie aus der Tabelle hervorgeht, trifft das überall zu.

Leider war es nicht möglich, bei einem zweiten sterisch gespaltenen Menthylester beide Komponenten zu fassen und zu messen. Lenzingers d-Styrylbenzoylessigsäurementhylester konnte nicht völlig rein erhalten werden, da die Trennung vom l-Derivat, das in reinem Zustande gemessen werden konnte, unvollständig war.

IV. Acylderivate. (Nr. 11—14 der Tabelle.)

Diacetessigsäurementhylester (Acetylacetessigester).

Hier ist selbstverständlich wegen Mangel eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms keine sterische Spaltung möglich. Jedoch ist eine weitgehende Umlagerung in die Enolform

$$\begin{array}{l} CH_3—C = C—COOC_{10}H_{19} \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad OH \quad CO—CH_3 \end{array}$$

wahrscheinlich, da ja der Aethylester ein Gleichgewicht zeigt, in welchem die Enolform bei weitem überwiegt. K. Meyer[1]) fand durch Titration mit Brom ca. 90 % Enol. Die Titration des Menthylesters ergab ca. 72 % Enol. Es liegt also im Acetylacetessigester eine typische Häufung von negativen Resten vor, und es ist deshalb vollkommen der Theorie entsprechend, daß $\lambda\alpha$ 50 $\mu\mu$ nach

[1]) B. 45, p. 2850.

Blau verschoben ist und nach 628 μμ zu liegen kommt. Die Kurve ist also ziemlich steil.

Auffallend ist, daß $[\alpha]_D$ der reinen Substanz bedeutend größer ist als $[\alpha]_D$ des Acetessigesters, in Benzollösung dagegen kleiner.

	Ohne Benzol	In Benzol
Acetessigester	$[\alpha]_D = -69{,}13^0$	$[\alpha]_D = -68{,}08^0$
Diacetessigester	$[\alpha]_D = -79{,}56^0$	$[\alpha]_D = -66{,}80^0$

Dibenzoylessigsäurementhylester (Benzoyl-benzoylessigester).

Lenzingers Benzoylessigsäurementhylester darf noch als normal gelten. Die charakteristische Wellenlänge liegt bei 671 μμ, ist also 10 μμ nach Blau verschoben, was durch die Benzoylgruppe und durch die Möglichkeit, eine Enolform zu bilden, erklärt werden kann. Der Ester zeigt nach Lenzinger eine kleine Drehungszunahme in Benzollösung, welche nach 50 Stunden beendet ist. Sie beträgt ca. 8,5° von 55,38°—63,97°.

Tritt in diesen Körper eine zweite Benzoylgruppe ein, so findet merkwürdigerweise keine Aenderung der spezifischen Drehung statt. $[\alpha]_D = -64{,}07^0$. Ohne Bestimmung der Rotationsdispersion hätte man den Einfluß der zweiten Benzoylgruppe nicht aufgefunden. Rechnet man aber $\lambda\alpha$ aus, so findet man, daß dasselbe um 50 μμ nach Blau gerückt ist und nach 633,3 zu liegen kommt.

Die ungesättigte zweite Benzoylgruppe ändert somit nichts an der Lage der Kurve, sondern nur an deren Verlauf, indem sie dadurch viel steiler wird.

Analogerweise sollte der Dibenzoylacetessigsäurementhylester eine sehr steile Kurve geben. Bei der Polarisation desselben erhielt ich hingegen eine Kurve, deren $\lambda\alpha$ bei 696,2 μμ liegt, also sogar etwas nach Rot statt nach Blau verschoben. Es ist dies ein weiterer Punkt, den im experimentellen Teil gehegten Zweifel zu bestärken, es liege hier nicht der Dibenzoylacetessigsäurementhylester, sondern ein anderer unbekannter Körper vor mit fast derselben prozentualen Zusammensetzung.

V. Benzalverbindungen. (Nr. 15 und 16 der Tabelle.)

Die Benzalverbindungen des Acetyl- und Benzoylessigsäurementhylesters stellen einen Fall dar, der, wie schon Lenzinger festgestellt hat, sehr schwer zu erklären ist.

Rupe und seine Schüler haben zu verschiedenen Malen feststellen können, daß der Eintritt einer Benzalgruppe das spezifische Drehungsvermögen der Substanz herabsetzt.

$CH_3—CH_2—COOH$ $\quad [\alpha]_D = -75{,}51^0$

$CH_3—C(=CH—C_6H_5)—COOH$ $\quad [\alpha]_D = -62{,}60^0$

$C_6H_5-CH_2-COOH$ $[\alpha]_D = -67{,}57^0$

$C_6H_5-C(=CH-C_6H_5)-COOH$ $[\alpha]_D = -53{,}44^0$

$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ $[\alpha]_D = -57{,}00^0$

$C_6H_5-CH_2-CH_2-C(=CH-C_6H_5)-COOH$ $[\alpha]_D = -23{,}00^0$

Diese Beziehung gilt natürlich nur dann, wenn die Substitution durch die Benzalgruppe in nächster Nähe des asymmetrischen Komplexes, d. h. am α-Kohlenstoffatom der Säure stattfindet. Die Drehungsverminderung kann, wie das letzte Beispiel bei der Phenylbuttersäure zeigt, einen sehr beträchtlichen Wert annehmen.

Die Benzalderivate des Acetyl- und Benzoylessigsäurementhylesters zeigen nun folgende Verhältnisse:

$CH_3-CO-CH_2-COOH$ $[\alpha]_D = -68{,}08^0$; $\lambda\alpha = 672{,}5$

$CH_3-CO-C(=CH-C_6H_5)-COOH$ $[\alpha]_D = -10{,}97^0$; $\lambda\alpha = 555{,}6$

$C_6H_5-CO-CH_2-COOH$ $[\alpha]_D = -64{,}39^0$; $\lambda\alpha = 670{,}9$

$C_6H_5-CO-C(=CH-C_6H_5)-COOH$ $[\alpha]_D = -78{,}62^0$; $\lambda\alpha = 658{,}5$

Beim Benzalacetessigester ist der Einfluß der $=CH-C_6H_5$-Gruppe ein sehr starker. Es kann dies damit erklärt werden, daß die Benzalgruppe kombiniert ist mit einer optisch sehr wirksamen CH_3-CO-Gruppe.

Die Häufung der ungesättigten Reste bewirkt, daß die charakteristische Wellenlänge sehr stark nach Blau verschoben ist. Diese Verschiebung von 130 μμ ist die zweitgrößte, die bei einem Menthylester beobachtet worden ist. (Phenylbenzoylessigsäurementhylester in Benzol: λα um 180 μμ nach Blau verschoben.)

Währenddem das Verhalten des Benzalacetessigsäurementhylesters sich befriedigend erklären läßt, trifft das nicht zu beim Benzal-benzoylessigsäurementhylester. Seine spezifische Drehung $[\alpha]_D = -78{,}62^0$ steht ja 14^0 über derjenigen des Benzoylessigesters, was unvereinbar ist mit den bis jetzt bekannten Tatsachen. Trotz der Häufung ungesättigter Gruppen ist λα nur um 25 μμ nach Blau verschoben.

Es ließe sich höchstens an eine Cis-trans-Isomerie denken, wie Lenzinger[1]) in seiner Arbeit erwähnt. Wie dort ausgeführt ist, kommt er zum Schluß, daß nur die 1 : 5-Stellung von Phenyl und

[1]) Ann. 395, p. 132.

Menthyl die abnorm hohe Drehung veranlaßt. Diese Annahme wäre eventuell dahin zu ergänzen, daß der Benzalacetessigester nur in der Transform existiere, wobei die $CH_3—CO$-Gruppe nur abschwächende Wirkung ausübte, währenddem beim Benzalbenzoylessigester die $=CH—C_6H_5$-Gruppe durch die $—CO—C_6H_5$-Gruppe in die Cis-Stellung zum Menthol gedrängt würde. Dadurch käme, wie Lenzinger glaubt, durch die größtmögliche Annäherung der Phenyl- und Menthylgruppe die verstärkte Drehung zu Stande. Denn es ist durch Rupe nachgewiesen worden, daß die Phenylgruppe in nächster Nähe des asymmetrischen Komplexes drehungsverstärkend wird, in der Entfernung dagegen abschwächend.

$CH_3—COOH$	$[\alpha]_D = — 73{,}77^0$
$C_6H_5—COOH$	$[\alpha]_D = — 90{,}90^0$
$CH_3—CH_2—CH_2—COOH$	$[\alpha]_D = — 70{,}46^0$
$C_6H_5—CH_2—CH_2—COOH$	$[\alpha]_D = — 58{,}48^0$

VI. Phenylbenzoylessigsäurementhylester. (Nr. 17 der Tabelle.)

Dieser Ester, dem eventuell noch der von mir nicht untersuchte Phenylacetessigsäurementhylester[1]) anzugliedern wäre, bildet infolge seines eigentümlichen optischen Verhaltens eine Gruppe für sich. Polarisiert man nämlich diesen Körper in Benzollösung, so erhält man eine starke Rechtsdrehung[2]); untersucht man aber seine alkoholische[2]) oder die mit Piperidin versetzte benzolische[3]) Lösung, so findet man eine sehr beträchtliche Linksdrehung.

In Benzol . . .	$[\alpha]_D = + 21{,}10^0$; $\lambda\alpha = 504{,}7$.
In Alkohol . . .	$[\alpha]_D = — 58{,}91^0$; $\lambda\alpha = 617{,}5$.

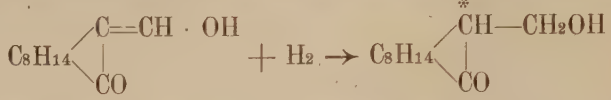
Die ziemlich starke Rechtsdrehung in Benzol kann zweierlei Gründe haben.

1. Der asymmetrische Komplex Menthol wird unter dem Einfluß der Phenylgruppe so gestört, daß die Drehung nach + umschlägt.

2. Viel wahrscheinlicher ist aber, daß eine sterische Spaltung der Säure stattgefunden hat. Wir hätten dann nur die d-Form. Die Rechtsdrehung käme dann dadurch zu Stande, daß unter dem direkten Einfluß der Phenylgruppe das asymmetrische d-Kohlenstoffatom der Säure eine solche gewaltige Eigendrehung erhielte, welche die Linksdrehung des Menthols weit übertreffen würde. (Vgl. auch d-Benzylacetessigsäurementhylester.) Allerdings konnte keine l-Form nachgewiesen werden. Doch der Fall, daß nur eine

[1]) Lenzinger, Ann. 395, p. 124.
[2]) Lenzinger, Ann. 395, p. 101 und 124.
[3]) Lenzinger, Ann. 398, p. 372.

Komponente gefunden wurde, ist schon öfters beobachtet worden. Zum Beispiel konnte bei der Reduktion des Oxymethylencamphers



keine Spur einer zweiten Form erhalten werden.

Um die Linksdrehung der alkoholischen Lösung zu begreifen, muß man annehmen, daß der Ester in die optisch inaktive Enolform übergegangen sei, obwohl weder mit Ferrichlorid noch mit alkoholischer Bromlösung eine Enolform nachgewiesen werden konnte. Schon der Aethylester zeigt keine Enolreaktionen.

VII. Brenztraubensäureester. (Nr. 18 und 19 der Tabelle.)

Der Brenztraubensäurementhylester ist schon zweimal polarisiert worden: von Cohen und Whiteley[1]) und von M^cKenzie[2]). Die ersteren bestimmten $[\alpha]_D^{11,5} = -181,7^0$, der letztere $[\alpha]_D^{19,7} = -92,8^0$. Der von mir gefundene Wert

Ohne Benzol . $[\alpha]_D^{20} = -94,13^0$; $\lambda\alpha = 654,4\ \mu\mu$
In Benzol . . $[\alpha]_D = -91,66^0$; $\lambda\alpha = 648,2\ \mu\mu$

stimmt mit dem von M^cKenzie erhaltenen gut überein.

Die Messung der Rotationsdispersionskurve ergab Zahlen, die mit der Theorie Hand in Hand gehen. Im Brenztraubensäureester haben wir einen α-Ketoester, d. h. die optisch wirksame Acetylgruppe ist direkt mit der Karboxylgruppe verbunden (Acetylameisensäureester). Deshalb erhalten wir eine solch hohe spezifische Drehung, die bedeutend größer ist als beim Acetessigester, wo noch eine CH_2-Gruppe dazwischen geschoben ist. Aus dem gleichen Grunde finden wir, daß die charakteristische Wellenlänge etwas (35 μμ) nach Blau verschoben ist.

Beim Benzalbrenztraubensäurementhylester (Cinnamoylameisensäureester) ist die Wirkung der ungesättigten Benzalgruppe sehr deutlich sichtbar.

$C_6H_5 \cdot CH = CH—CO—COOC_{10}H_{19}$ $[\alpha]_D = -56,54^0$; $\lambda\alpha = 620,7$

Die spezifische Drehung hat um beinahe 40° abgenommen, während die Kurve durch eine weitere Verschiebung von λα um 30 μμ nach Blau ziemlich steil geworden ist.

Eine interessante Rotationsdispersion hätte beim Cinnamalbrenztraubensäurementhylester aufgefunden werden können.

---

[1]) Jour. chem. soc., Tr. 1901, p. 1309.
[2]) Jour. chem. soc., Tr. 1905, p. 1380.

Leider war es der dunklen Färbung wegen unmöglich, selbst in 2prozentiger Lösung eine einigermaßen genaue Ablesung zu erhalten.

VIII. Anhang. (Nr. 20 und 21 der Tabelle.)

Zum Schluß wurde noch von 2 bekannten Menthylestern, vom Phenylpropiolsäurementhylester und vom Cyanessigsäurementhylester die Rotationsdispersionskurve aufgenommen, um zu erfahren, ob die dreifache Bindung oder die Cyangruppe einen störenden Einfluß auf ein optisch aktives Kohlenstoffatom ausüben.

$C_6H_5—C\equiv C—COOC_{10}H_{19}$	$[\alpha]_D = -72{,}56^0$	$\lambda\alpha = 669{,}4$
$CN—CH_2—COOC_{10}H_{19}$	$[\alpha]_D = -80{,}92^0$	$\lambda\alpha = 680{,}3$

Wie man sieht, hat die CN-Gruppe keinen, die dreifache Bindung nur einen geringen Einfluß auf die Lage und die Form der Kurve.

Nr.	Formel	Lösungsmittel	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$	$[M]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F^{20}}{[\alpha]_C^{20}}$	$\lambda\alpha$	Bemerkungen
1.	$CH_3-CO-CH_2-COOC_{10}H_{19}$	—	— 54,65°	— 69,13°	— 81,84°	— 106,69°	— 166,04°	1,95	679,7	
	„	Benzol	— 53,79°	— 68,08°	— 80,13°	— 105,00°	— 163,54°	1,95	672,5	
	„	Alkohol	— 55,55°	— 70,26°	— 83,05°	— 109,03°	— 168,76°	1,96	669,6	
2.	$CH_3-CO-CH(C_2H_5)-COOC_{10}H_{19}$	—	— 50,59°	— 63,85°	— 75,60°	— 98,39°	— 171.25°	1,94	677,1	
3.	$CH_3-CO-C(C_2H_5)_2-COOC_{10}H_{19}$	—	— 44,35°	— 55,68°	— 65,53°	— 84,35°	— 164,97°	1,90	691,0	
	„	Benzol	— 40,39°	— 50,77°	— 59,46°	— 76,50°	— 150,43°	1,89	690,7	
4.	$CH_3-CO-CH(CH_3-CH-CH_3)-COOC_{10}H_{19}$	—	— 48,69°	— 61,53°	— 72,91°	— 95,05°	— 173,65°	1,95	674,6	
	„	Benzol	— 47,32°	— 59,74°	— 70,58°	— 91,70°	— 168,59°	1,94	678,2	
5.	$CH_3-CO-CH(CH_2-COOC_2H_5)-COOC_{10}H_{19}$	—	— 44,76°	— 56,67°	— 67,24°	— 87,97°	— 184,85°	1,96	670,3	Synthese.
	„	Benzol	— 45,59°	— 57,80°	— 67,99°	— 89,38°	— 188,53°	1,96	671,2	
6.	$CH_3-CO-CH(CH_2-COOC_{10}H_{19})-COOC_2H_5$	—	— 38,77°	— 48,80°	— 57,45°	— 74,02°	— 159,18°	1,91	687,4	Synthese.
	„	Benzol	— 40,94°	— 51,59°	— 60,68°	— 78,29°	— 168,30°	1,91	685,3	

Nr.	Formel	Lösungsmittel	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$	$[M]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F^{20}}{[\alpha]_C^{20}}$	$\lambda\alpha$	Bemerkungen
7.	„Umsetzungsester“	—	— 44,14°	— 55,98°	— 66,46°	— 86,97°	— 182,61°	1,97	668,5	Umsetzung zwischen Aethylester und Menthol.
	„	Benzol	— 44,60°	— 56,38°	— 66,56°	— 87,14°	— 183,92°	1,95	672,1	
8.	$CH_3—CO—CH(C_6H_5—CH—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 42,62°	— 53,69°	— 63,31°	— 82,43°	— 218,12°	1,93	679,3	(d + l)-Form; gleiche Gewichtsmengen d- und l-Form.
	„ d-Form	Benzol	— 33,83°	— 41,94°	— 48,18°	— 60,00°	— 170,37°	1,77	737,8	Körper A.
	„ l-Form	Benzol	— 51,13°	— 65,15°	— 78,04°	— 103,94°	— 264,68°	2,01	652,7	Körper B.
9.	$CH_3—CO—CH(CH_2—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 43,43°	— 55,10°	— 65,20°	— 85,85°	— 181,95°	1,97	664,9	Substanz von Smp. 48—51° (d + l)-Form.
	„ l-Form	Benzol	— 94,05°	— 121,21°	— 145,67°	— 196,73°	— 400,22°	2,09	636,5	
10.	$C_6H_5—CO—CH(CH_2—CH=CH—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$ l-Form	Benzol	— 67,41°	— 86,08°	— 102,18°	— 135,71°	— 360,06°	2,01	653,9	
11.	$CH_3—CO—CH(CO—CH_3)—COOC_{10}H_{19}$	—	— 61,49°	— 79,56°	— 96,34°	— 131,32°	— 224,51°	2,13	628,4	
	„	Benzol	— 51,84°	— 66,88°	— 80,68°	— 110,64°	— 188,73°	2,13	627,5	Konstitution wahrscheinlich: $CH_3—CO—C(=C(OH)—CH_3)—COOC_{10}H_{19}$
12.	$C_6H_5—CO—CH_2—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 50,95°	— 64,39°	— 76,15°	— 99,89°	— 194,60°	1,96	670,9	Präparat von Lenzinger.
13.	$C_6H_5—CO—CH(CO—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 49,58°	— 64,07°	— 76,88°	— 104,18°	— 260,24°	2,10	633,3	

Nr.	Formel	Lösungsmittel	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$	$[M]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F^{20}}{[\alpha]_C^{20}}$	$\lambda\alpha$	Bemerkungen
14.	$CH_3—CO—C(—CO—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 42,79°	— 53,94°	— 63,30°	— 80,35°	— 241,80°	1,87	696,2	Konstitution sehr unsicher.
15.	$CH_3—CO—C(=CH—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 8,17°	— 10,97°	— 13,66°	— 21,27°	— 36,01°	2,60	555,6	
16.	$C_6H_5—CO—C(=CH—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 61,75°	— 78,62°	— 93,69°	— 123,84°	— 306,76°	2,00	658,5	Präparat von Lenzinger.
17.	$C_6H_5—CO—CH(—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	+ 13,73°	+ 21,10°	+ 28,58°	+ 49,91°	+ 89,94°	3,58	504,7	
	„	Alkohol	— 23,08°	— 32,79°	— 37,65°	— 54,66°		2,37	577,1	5 Tage gestanden; nicht vollständig umgelagert.
	„	Alkoh. u. Pip.	— 43,89°	— 58,91°	— 75,08°	— 93,57°	— 222,80°	2,13	644,4	1 Tropfen Piperidin zugesetzt; nach 2 Tagen polarisiert.
18.	$CH_3—CO—COOC_{10}H_{19}$	—	— 74,03°	— 94,13°	— 112,36°	— 149,78°	— 212,91°	2,02	654,4	
	„	Benzol	— 71,73°	— 91,66°	— 109,12°	— 146,17°	— 207,35°	2,04	648,2	
19.	$C_6H_5—CH=CH—CO—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 44,22°	— 56,54°	— 67,96°	— 95,50°	— 177,64°	2,16	620,7	
20.	$C_6H_5—C\equiv C—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 57,31°	— 72,56°	— 85,90°	— 111,92°	— 206,23°	1,95	669,4	
21.	$CN—CH_2—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 64,15°	— 80,92°	— 95,21°	— 123,57°	— 180,60°	1,92	680,3	

Experimenteller Teil.

Phenylpropiolsäurementhylester.

$C_6H_5—C\equiv C—COOC_{10}H_{19}$.

Dieser Körper ist schon von Busolt[1]) dargestellt, beschrieben und polarisiert worden; jedoch war er wahrscheinlich nicht ganz rein infolge der Anwendung von technischem Pyridin zur Synthese. Um ganz reinen Ester zur Messung der Rotationsdispersion zu erhalten, wurde er nach dem gleichen Verfahren mit Pyridin I dargestellt.

Die Phenylpropiolsäure wurde nicht mit PCl_3, sondern mit Thionylchlorid ins Chlorid verwandelt. Bei der Veresterung kamen 9,4 gr Menthol, 8 gr Pyridin I und 10 gr Säurechlorid zur Verwendung.

Der reine Phenylpropiolsäurementhylester bildet feine verfilzte farblose Nadeln vom Smp. 63—64° (Busolt erhielt ihn als gelbe Nadeln vom Smp. 67°). Er löst sich leicht in Benzol, schwerer in Alkohol, schwer in Ligroin.

Polarisation:
$p = 10{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8917$ In Benzollösung.
$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 5,11°	— 6,47°	— 7,66°	— 9,98°		
$[\alpha]^{20}$	— 57,31°	— 72,56°	— 85,90°	— 111,92°	1,95	669,4
$[M]^{20}$	— 162,96°	— 206,23°	— 244,13°	— 318,08°		

Die Drehung für die D-Linie stimmt mit der von Busolt gefundenen, $[\alpha]_D^{20} = -71{,}77°$, gut überein.

[1]) Ann. 369, p. 329.

Cyanessigsäurementhylester.

$CN—CH_2—COOC_{10}H_{19}$.

Darstellung durch Umsetzung.

Die einfachste Darstellungsmethode des Cyanessigsäurementhylesters schien diejenige durch Umsetzung des Aethylesters mit Menthol zu sein [1]). Zu diesem Zwecke wurden in einem Kölbchen 12 gr Cyanessigsäureaethylester mit 17 gr Menthol im Oelbade erwärmt. Erst bei 170° begann eine sehr schwache Entwicklung von Aethylalkohol. Während die Temperatur $2^1/_2$ Stunden auf dieser Höhe gelassen wurde, destillierten nur wenige Tropfen Alkohol über. Dabei konnte ein sehr starker Geruch nach Blausäure wahrgenommen werden. Nach dieser Zeit wurde der Kolbeninhalt unter vermindertem Drucke fraktionniert.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	Destillat	Ausb.
8 mm	100°	81—83°	Mentholähnlicher Körper	19 gr
8 mm	100—110°	83—95°	Menthol	5 gr

3 gr brauner krystallisierender Rückstand.

Die Hauptfraktion, die stark nach Menthol roch, wurde nochmals einer genauen Vakuumdestillation im Claisenkolben mit Glasperlenaufsatz unterworfen. Sie ging konstant bei 83° (8,5 mm) über, bis auf einen kleinen Rest Menthol, der im Kolben zurückblieb. Diese Substanz enthielt jedenfalls noch immer Menthol, was ja auch der Geruch verriet; daß jedoch nicht reines Menthol vorlag, bewies der niedrige Siedepunkt und eine Probe auf Stickstoff, die stark positiv ausfiel. Leider konnte der fragliche Körper nicht rein erhalten werden, da die Trennung von Menthol sehr schwierig war und die Substanz sich beim Behandeln mit Wasserdampf, Alkalien und anderen Reagenzien in reines Menthol vom Sdp. 8 mm = 95° verwandelte. Auch schon beim Stehen an der Luft, zum Teil auch bei der Destillation vollzog sich diese Umwandlung.

Der Rückstand von der ersten Vakuumdestillation wurde in warmem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierte ein farbloser Körper aus in feinen Nadeln, die den Smp. 83° besaßen. Die Ausbeute an diesem Körper war nur 0,5 gr.

Darstellung durch Synthese.

12 gr Chloressigsäurementhylester und 3,5 gr gepulvertes Kaliumcyanid wurden 4 Stunden in 20 cm³ Methylalkohol ge-

[1]) Vgl. Bowack & Lapworth, Jour. chem. soc., Tr. 85 (1904), p. 42—46.

kocht[1]), wobei sehr viel Blausäure entwich und die Lösung tief dunkelrot wurde. Das Reaktionsprodukt wurde nach der Vorschrift weiter behandelt und zum Schluß einer Vakuumdestillation unterworfen. Wieder ging bei 83—88° (10 mm) der obenerwähnte mentholähnliche Körper vermischt mit einer kleinen Menge einer Flüssigkeit (Methylester?) über; nachher folgte Menthol und bei 155—160° (8 mm) destillierte ein leicht erstarrender Körper in einer Menge von 1,5 gr über. Dieser schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 83,5° und war, wie ein Mischschmelzpunkt zeigte, mit dem bei der Umsetzung erhaltenen Körper vom Smp. 83° identisch. Obwohl dieser Schmelzpunkt mit dem von Bowack und Lapworth angegebenen gut übereinstimmt (sie geben 83—84° an), so wurde dennoch eine Elementaranalyse damit ausgeführt.

Analyse:

0,1687 gr Substanz gaben 0,4322 gr CO_2 und 0,1448 gr H_2O.
0,1736 gr Substanz gaben 9,20 cm^3 N_2 bei 14° C und 735 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{21}O_2N$	Gefunden:
69,89 % C	69,87 % C
9,48 % H	9,60 % H
6,27 % N	6,15 % N

Der Cyanessigsäurementhylester bildet kleine Nadeln vom Smp. 83,5°, die sich leicht in Benzol, etwas schwerer in Alkohol lösen.

Polarisation:

$p = 10{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8886$ In Benzollösung
$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 5,70°	— 7,19°	— 8,46°	— 10,98°		
$[\alpha]^{20}$	— 64,15°	— 80,92°	— 95,21°	— 123,57°	1,92	680,3
$[M]^{20}$	— 143,17°	— 180,60°	— 212,50°	— 275,80°		

Nach Bowack und Lapworth[2]) beträgt $[\alpha]_D$ = — 81,12° (2 %ige Benzollösung). nach Tschugaeff[3]) ist $[\alpha]_D$ = — 80,71° (20 %ige Benzollösung). Die jetzt gefundene Drehung $[\alpha]_D$ = — 80,92° stimmt mit den beiden älteren Zahlen für $[\alpha]_D$ sehr gut überein. Die charakteristische Wellenlänge $\lambda\alpha$ ist 680,3 μμ, somit normal.

[1]) Noyes, C. 1905 I, p. 150.
[2]) Loc. cit.
[3]) Jour. russ. phys. chem., Ges. 34, p. 606—622.

Brenztraubensäurementhylester.

(Acetylameisensäurementhylester.)

$CH_3—CO—COOC_{10}H_{19}$.

Zum ersten Male dargestellt und untersucht wurde diese Verbindung von Cohen und Whiteley.[1]) Sie erhielten den Ester durch Erhitzen von Menthol mit Brenztraubensäure auf dem Wasserbade unter vermindertem Drucke. Die enorm hohe Drehung, die obige Forscher konstatierten, $[\alpha]_D^{11,5} = -181,7^0$, veranlaßte M^cKenzie[2]) diese Verbindung nochmals zu untersuchen. Er stellte sie dar durch Erhitzen von Brenztraubensäure mit Menthol auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Durchleiten einiger Blasen HCl-Gas. M^cKenzie bestimmte die spezifische Drehung des Esters zu $[\alpha]_D^{19,5} = -92,8^0$.

Um zu entscheiden, welche Zahl für die spezifische Drehung des Natriumlichtes die richtige sei und um die Rotationsdispersion zu messen, wurde der Brenztraubensäurementhylester nochmals von mir dargestellt und zwar nach dem Verfahren von M^cKenzie, da dasselbe die bessere Ausbeute liefert.

Aus 8,8 gr Brenztraubensäure und 15,6 gr Menthol wurde nach 8stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Zusatz einiger Blasen Salzsäuregas 14 gr reiner, bei 128 –129° (9,5 mm) siedender Ester erhalten.

Polarisation:

$p = 100,0\ \%$
$D_4^{20} = 0,9861$
$l = 0,5$ dm

A. Ohne Lösungsmitttel.

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 36,50°	— 46,41°	— 55,40°	— 73,85°		
$[\alpha]^{20}$	— 74,03°	— 94,13°	— 112,36°	— 149,78°	2,02	654,4
$[M]^{20}$	— 167,45°	— 212,91°	— 254,16°	— 338,80°		

[1]) Jour. chem. soc., Trans. 1901, p. 1309.
[2]) Jour. chem. soc., 87. Trans. 1905, p. 1380.

$p = 10{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8880$ B. In Benzollösung.
$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 6,37°	— 8,14°	— 9,69°	— 12,98°		
$[\alpha]^{20}$	— 71,73°	— 91,66°	— 109,12°	— 146,17°	2,04	648,2
$[M]^{20}$	— 162,26°	— 207,35°	— 246,83°	— 330,64°		

Die Polarisation bestätigt somit die von McKenzie angegebene spezifische Drehung für die D-Linie.

Benzalbrenztraubensäurementhylester.

(Cinnamoylameisensäurementhylester.)

$C_6H_5—CH = CH—CO—COOC_{10}H_{19}$.

Der Versuch, Brenztraubensäurementhylester mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge, Salzsäure oder Piperidin zu kondensieren, war erfolglos. Die Kondensation war Null oder nur sehr gering, und aus dem schmierigen Reaktionsprodukt konnte keine Benzalverbindung isoliert werden. Der einzige Weg, der zum Ziele führte, war die Darstellung der freien Benzalbrenztraubensäure (leicht erhältlich nach der Vorschrift von Erlenmeyer jun.[1]), welche dann mit Menthol verestert wurde.

Aus 3 Portionen von je 4,4 gr Brenztraubensäure, 5,3 gr Benzaldehyd und 3 gr NaOH wurden, nach Vorschrift kondensiert, 13,2 gr freie Säure erhalten. Diese wurde mit 11,7 gr Menthol unter zeitweiligem Durchleiten von etwas Salzsäuregas während 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit hatte sich unten im Kölbchen ein großer Wassertropfen angesammelt. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf behandelt, bis alles Menthol entfernt war. Das zurückbleibende, zähe, gelbe Oel wurde in Aether aufgenommen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem der Aether abdestilliert war, konnte der honigähnliche Rückstand mit Hilfe eines bei einer Vorprobe spontan entstandenen Krystalles und einiger Tropfen Alkohol momentan in einen harten Krystallkuchen verwandelt werden. Derselbe löste sich außerordentlich leicht in allen organischen Lösungsmitteln und konnte am besten aus lauwarmem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Ich erhielt

[1]) B. 36, p. 2527.

so den Benzalbrenztraubensäurementhylester in dicken, undurchsichtigen Nadeln vom Smp. 45,5°. Er ist in reinem, trockenem Zustande beinahe farblos; jedoch ist er geschmolzen oder in Lösung stark citronengelb. Selbst Spuren von Lösungsmitteln färben ihn gelb. Die Lösung in Eisessig ist viel weniger stark gefärbt wie diejenige in einem indifferenten Lösungsmittel.

Analyse:

0,1747 gr Substanz gaben 0,4879 gr CO_2 und 0,1304 gr H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{26}O_3$:	Gefunden:
76,38 % C	76,17 % C
8,34 % H	8,35 % H

Der Ester ließ sich, trotz der gelben Farbe der 10 %igen Benzollösung, ganz gut polarisieren.

Polarisation:

p = 10,0 %
D_4^{20} = 0,8932 In Benzollösung.
l = 1,0 dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 3,95°	— 5,05°	— 6,07°	— 8,53°		
$[\alpha]^{20}$	— 44,22°	— 56,54°	— 67,96°	— 95,50°	2,16	620,7
$[M]^{20}$	— 138,95°	— 177,64°	— 213,53°	— 300,17°		

Cinnamalbrenztraubensäurementhylester.

$C_6H_5—CH = CH—CH = CH—CO—COOC_{10}H_{19}$.

Da die Kondensation des Brenztraubensäurementhylesters mit Zimmtaldehyd keinen Erfolg versprach, so wurde, wie beim Benzalbrenztraubensäureester, zuerst die freie Säure dargestellt.

Aus 4 Portionen à 4,5 gr Brenztraubensäure, 7,5 gr Zimmtaldehyd und 3 gr NaOH erhielt ich nach der Vorschrift von Erlenmeyer jun.[1]) 18 gr der reinen Cinnamalbrenztraubensäure mit 1 Mol Krystallwasser als orangerotes, krystallinisches Pulver. Diese Kondensation der Brenztraubensäure mit Zimmtaldehyd verläuft lange nicht so glatt wie die mit Benzaldehyd. Ein mehrtägiges Stehen des Kondensationsgemisches ist von Vorteil.

Die erhaltene Säure wurde in der gleichen Weise wie beim Benzalbrenztraubensäurementhylester angegeben ist, mit Menthol verestert und weiter behandelt. Der Ester wurde als sehr zähe,

1) B. 37, p. 1319.

fast glasige, braune Masse erhalten, die trotz monatelangem Stehen und unzähliger Krystallisierversuche nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Trotzdem wurde die Substanz ohne weitere Reinigung direkt analysiert.

Analyse:

0,1690 gr Substanz gaben 0,4808 gr CO_2 und 0,1298 gr H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{28}O_3$:	Gefunden:
77,60 % C	77,59 % C
8,29 % H	8,55 % H

Der Ester war also annähernd rein.

Polarisation:

Infolge der allzuintensiven braungelben Farbe der Lösungen konnte der Ester leider nicht polarisiert werden.

Darstellung substituierter Acetyl- und Benzoylessigsäurementhylester.

I. Durch Umsetzung (des Aethylesters mit Menthol).

Dieses Verfahren ist nur bei monosubstituierten Acetessigestern mit nicht allzugroßen Substituenten anwendbar. (Aethyl-, Phenyl-, Benzyl-, nicht Benzal-, nicht Diaethyl-Acetessigester.) Bei der Umsetzung von Dikarbonsäureestern (Acetbernsteinsäurediaethylester) mit Menthol wird nur eine Aethylgruppe gegen die Menthylgruppe vertauscht.

Der bei der Umsetzung auftretende Aethylalkohol, z. B.

$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 + C_{10}H_{19}OH \rightarrow CH_3—CO—CH_2—COOC_{10}H_{19} + C_2H_5—OH$$

kann unter Umständen schädlich sein, indem er alkoholysierend wirkt. (Siehe Benzoylacetessigsäurementhylester.)

II. Durch Synthese mit Na-Alkoholat.

Dieses von Lenzinger in den meisten Fällen angewandte Verfahren besteht darin, daß man zu einer Lösung von $^1/_{10}$ Mol Natrium in 35 cm^3 absolutem Alkohol $^1/_{10}$ Mol Acetyl- resp. Benzoylessigsäurementhylester gibt. Zu der entstandenen Na-Verbindung fügt man $^1/_{10}$ Mol der Halogenverbindung und kocht solange auf dem Wasserbade, bis die gegen Curcuma alkalische Reaktion verschwunden ist. Dann wird mit Wasser zersetzt und der Ester in Aether aufgenommen. Der nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers zurückbleibende Menthylester wird dann durch Vakuumdestillation oder auf eine andere Weise gereinigt.

Die Synthese mit Na-Alkoholat ist natürlich nur zur Einführung von Alkylgruppen geeignet, nicht zu der von Acylgruppen,

da die Säurechloride größtenteils nicht mit dem Na-Acet- resp. Benzoylessigester reagieren, sondern mit dem Natriumalkoholat. (Ausnahme siehe Benzoylacetessigsäurementhylester.) Bei der Einführung der Diphenylmethangruppe ist diese Methode unbrauchbar, weil der entstehende Ester infolge von Alkoholyse zerfällt.

III. Synthese mit dem festen Natriumsalz.

Zur Darstellung des Natriumsalzes des Acetessigsäurementhylesters verfährt man am besten folgendermaßen:

1,15 gr unter Xylol gekörntes Natrium werden mit 75 cm^3 absoluten Aether übergossen. Unter Rühren läßt man 12 gr Acetessigsäurementhylester zutropfen. Nach etwa einer halben Stunde ist der Kolbeninhalt gallertartig. Er wird mit ca. 25 cm^3 Aether verdünnt, das Turbinieren wird noch 3 Stunden weitergeführt und dann durch das Schütteln auf der Maschine ersetzt. Nach weiteren 4 Stunden wird der Kolben, in dem beinahe alles Natrium aufgezehrt ist, über Nacht in den Eisschrank gestellt. Am folgenden Morgen besteht der Kolbeninhalt aus feinen glänzenden Blättchen des Natriumsalzes.

Zu dieser Natriumverbindung wird nun unter Rühren die aetherische Lösung des Säurechlorides zugefügt, wobei momentan die Reaktion einsetzt. Das entstehende Natriumchlorid fällt körnig oder gallertartig aus; manchmal bleibt es auch kolloidal in Lösung.

Reagiert die Halogenverbindung schwer mit dem Natriumsalze (Isopropylbromid, Diphenylmethanbromid), so muß der Aether abdestilliert und durch ein höher siedendes Lösungsmittel, z. B. Benzol oder Toluol, ersetzt werden.

Die Darstellung des Natrium-Benzoylessigsäurementhylesters ist bedeutend einfacher, da er in Aether löslich ist.

Man übergießt zu diesem Zwecke gekörntes Natrium mit absolutem Aether, in dem die berechnete Menge Benzoylessigsäurementhylester aufgelöst ist. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade hat sich das Natrium gewöhnlich aufgezehrt. Wenn nicht, so gießt man davon ab. Die Lösung reagiert sehr glatt mit Säurechloriden, was man an der Farbänderung oder oft auch am Ausfallen von Kochsalz sieht.

Acetessigsäurementhylester.

$CH_3-CO-CH_2-COOC_{10}H_{19}$.

Obwohl die Rotationsdispersion von diesem Ester (durch Umsetzung aus dem Aethylester und Menthol erhalten[1]) von Wild[2])

[1]) Ann. 395, p. 87.
[2]) Ann. 414, p. 123.

sehr genau gemessen worden ist, wurde er dennoch einmal polarisiert, da seine Werte mit denen Lenzingers[1]) nicht ganz übereinstimmen. Im Gegensatz zu Lenzinger wurde nur der flüssige, unterkühlte Ester verwendet.

Polarisation:
$p = 100{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}9866$
$l = 0{,}5$ dm

A. Ohne Lösungsmittel.

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 26,96°	— 34,10°	— 40,37°	— 52,63°		
$[\alpha]^{20}$	— 54,65°	— 69,13°	— 81,84°	— 106,69°	1,95	679,7
$[M]^{20}$	— 131,28°	— 166,04°	— 196,57°	— 256,27°		

Es herrscht gute Uebereinstimmung zwischen diesen und den Wild'schen Zahlen.

Der Acetessigsäurementhylester zeigt eine kleine Mutarotation, welche durch die Verschiebung des Keto-Enol-Gleichgewichtes bedingt ist. Lenzinger bestimmte dieselbe. In Benzol erfolgte eine Drehungszunahme von 1,88°, welche in 96 Stunden beendet war, in Alkohol dagegen nahm die Drehung innerhalb 180 Minuten um 0,87° ab. Von dieser Zeit ab blieb die Drehung konstant. Die Erreichung der konstanten Drehung konnte beschleunigt werden durch Zusatz von Spuren Piperidin[2]).

Alle zur Verwendung gekommenen Lösungen des Acetessigsäurementhylesters hatten vor der Polarisation solange gestanden, daß die Mutarotation sicher beendet war.

Polarisation:
$p = 10{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8886$
$l = 1{,}0$ dm

B. In Benzollösung.

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 4,78°	— 6,05°	— 7,12°	— 9,33°		
$[\alpha]^{20}$	— 53,79°	— 68,08°	— 80,13°	— 105,00°	1,95	672,5
$[M]^{20}$	— 129,21°	— 163,54°	— 192,46°	— 252,20°		

[1]) Ann. 395, p. 87.
[2]) Lenzinger, Ann. 398, p. 372.

$p = 8{,}981\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8098$ C. In Alkohollösung.
$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 4,04°	— 5,11°	— 6,04°	— 7,93°		
$[\alpha]^{20}$	— 55,55°	— 70,26°	— 83,05°	— 109,03°	1,96	669,6
$[M]^{20}$	— 133,42°	— 168,76°	— 199,48°	— 262,56°		

Für die Rotationsdispersion des Acetessigsäurementhylesters in Benzollösung wurden etwas andere Werte gefunden als die, welche Wild erhalten hatte. (Wild bestimmte $[\alpha]_D = -69{,}32°$.)

Speziell bemerkenswert ist, daß $\lambda\alpha$ 672,5 $\mu\mu$ beträgt und nicht 698,7 $\mu\mu$; diese Zahl läßt sich viel eher mit der Theorie vereinbaren als die Wild'sche, wie im theoretischen Teil gezeigt ist.

Die Drehung für die D-Linie der alkoholischen Lösung stimmt mit der von Lenzinger gemessenen, $[\alpha]_D = -70{,}52°$, gut überein. Alkohol hat auf die charakteristische Wellenlänge einen nur geringen Einfluß.

Aethylacetessigsäurementhylester.

$$CH_3—CO—\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{CH}}—COOC_{10}H_{19}$$

Dieser schon von Lenzinger[1]) untersuchte und gemessene Körper wurde nochmals, um die Rotationsdispersion zu bestimmen, auf dem angegebenen Wege durch Umsetzung bei 150° dargestellt.

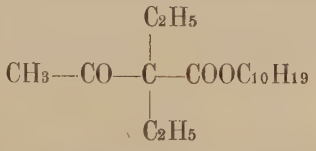
Polarisation:
$p = 100{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}9650$ Ohne Lösungsmittel.
$l = 0{,}5$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 24,41°	— 30,81°	— 36,48°	— 47,48°		
$[\alpha]^{20}$	— 50,59°	— 63,85°	— 75,60°	— 98,39°	1,94	677,1
$[M]^{20}$	— 135,68°	— 171,25°	— 202,77°	— 263,89°		

[1]) Ann. 395, p. 89.

M^{c}Kenzie[1]) hatte zum ersten Male diesen Ester polarisiert. Nach ihm beträgt $[\alpha]_D = -63{,}00^0$ für die reine Substanz ohne Lösungsmittel.

Diaethylacetessigsäurementhylester.



Der Diaethylacetessigsäureaethylester läßt sich nicht mit Menthol umsetzen. Ich erhielt den Menthylester durch Einführung der $-C_2H_5$-Gruppe in den Aethylacetessigsäurementhylester mittelst Natriumalkoholat und Bromaethyl.

Als Ausgangsmaterial dienten 1,83 gr Natrium in 30 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, 21 gr Aethylacetessigsäurementhylester und 10 gr Aethylbromid. Nach 4stündigem Kochen war neutrale Reaktion eingetreten.

Der reine Ester bildet eine bei 161^0 (9,5 mm) siedende zähe, farblose Flüssigkeit. Er ist geruchlos, leicht löslich in allen organischen Solventien und gibt in Alkohol mit Ferrichlorid nach wenigen Sekunden eine olive-grüne Färbung.

Analyse:

0,1856 gr Substanz gaben 0,4965 gr CO_2 und 0,1788 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_3$:	Gefunden:
72,90 % C	72,96 % C
10,88 % H	10,78 % H

Polarisation:

p = 100,0 %
D_4^{20} = 0,9638
l = 0,5 dm

A. Ohne Lösungsmittel.

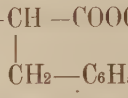
	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 21,37^0	— 26,83^0	— 31,58^0	— 40,65^0		
$[\alpha]^{20}$	— 44,35^0	— 55,68^0	— 65,53^0	— 84,35^0	1,90	691,0
$[M]^{20}$	— 131,39^0	— 164,97^0	— 194,17^0	— 249,94^0		

[1]) Jour. chem. soc., Proc. 22, p. 61 (1906).

$p = 10{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8863$ B. In Benzollösung.
$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 3,58°	— 4,50°	— 5,27°	— 6,78°		
$[\alpha]^{20}$	— 40,39°	— 50,77°	— 59,46°	— 76,50°	1,89	690,7
$[M]^{20}$	— 119,68°	— 150,43°	— 176,17°	— 226,65°		

Benzylacetessigsäurementhylester.



Lenzinger[1]) hat aus dem rohen Benzylacetessigsäurementhylester, den er durch Umsetzung von Aethylester mit Menthol erhielt, eine Substanz vom Smp. 68° isoliert, die er wegen ihrer hohen spezifischen Drehung, $[\alpha]_D = -106{,}97°$, für den Ester der l-Benzylacetessigsäure mit Menthol ansah. Es war nun interessant, zu untersuchen, ob die Polarisation dieses Esters ähnliche Zahlen liefere für $\lambda\alpha$ und $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ wie für die Menthylester der l-Styrylbenzoylessigsäure und die l-Diphenylmethanacetessigsäure. (Siehe das.)

Zu diesem Zwecke wurde eine größere Portion des rohen Esters durch Umsetzung hergestellt. Nach sehr oft wiederholtem fraktioniertem Krystallisieren aus Petrolaether (Sdp. 40—80°) erhielt ich aus 30 gr rohem Ester 2 gr des bei 68° schmelzenden Körpers. Er zeigte in Benzollösung einen noch höheren Drehungswert wie Lenzinger gefunden hatte, nämlich $[\alpha]_D = -121{,}21°$.

Polarisation der l-Form:

$p = 10{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8910$ In Benzollösung.
$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 8,38°	— 10,80°	— 12,98°	— 17,53°		
$[\alpha]^{20}$	— 94,05°	— 121,21°	— 145,67°	— 196,73°	2,09	636,5
$[M]^{20}$	— 310,54°	— 400,22°	— 481,00°	— 649,62°		

[1]) Lenzinger, Ann. 395, p. 93.

Wenn man den rohen Benzylacetessigsäurementhylester in einem lauwarmen Gemisch von Eisessig und Alkohol löst, so erhält man beim Abkühlen einen vollkommen einheitlichen in Nadeln krystallisierenden Körper. Derselbe zeigt, auch nach mehrfachem Umkrystallisieren, immer den gleichen Schmelzpunkt von 48—51°. Es lag die Vermutung nahe, dieser unscharf schmelzende Körper sei ein Gemisch von gleichen Teilen d- und l-Form des Benzylacetessigsäurementhylesters. Er wurde deshalb polarisiert.

Polarisation der vermutlichen (d + l)-Form (Smp. 48—51°):

$p = 10{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8911$ In Benzollösung.
$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 3,87°	— 4,91°	— 5,81°	— 7,56°		
$[\alpha]^{20}$	— 43,43°	— 55,10°	— 65,20°	— 85,85°	1,97	664,9
$[M]^{20}$	— 143,41°	— 181,95°	— 215,30°	— 283,48°		

Da diese Zahlen alle mit der Theorie gut übereinstimmen, mag es gerechtfertigt sein, den Körper vom Smp. 48—51° als die (d + l)-Form anzusprechen.

Leider war es trotz vieler Versuche unmöglich, die d-Form von der l-Form zu trennen und rein zu erhalten. Da man nun annehmen darf, daß auch hier, wie beim Diphenylmethanacetessigsäurementhylester (s. d.), die Drehung der (d + l)-Form genau das Mittel bildet zwischen derjenigen der d- und der l-Form, so läßt sich die Rotationsdispersion für die d-Form aus den beiden obigen Polarisationen berechnen.

Polarisation der d-Form (berechnet):

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
$[\alpha]^{20}$	+ 7,19°	+ 11,01°	+ 15,27°	+ 25,03°	3,48	530,1

Isopropylacetessigsäurementhylester.

$$CH_3—CO—CH—COOC_{10}H_{19}$$
$$\quad\quad\quad

Benzol versucht. Es wurde aus 1,15 gr Natrium und 12 gr Acetessigsäurementhylester in 100 cm³ Aether das Na-Salz hergestellt. Der Aether wurde abdestilliert und durch trockenes, reines Benzol ersetzt. Nach Zugabe von 6,2 gr i-Propylbromid wurde 6 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Das Natriumsalz hatte nach dieser Zeit das Aussehen nicht verändert. Bei der Aufarbeitung trat eine stark alkalische Reaktion auf (von unverändertem Na-Acetessigsäurementhylester) und die gesamte Menge des erhaltenen Esters destillierte zwischen 146—149° (10,5 mm), beim Siedepunkt des Acetessigsäurementhylesters, über. Das Isopropylbromid hatte nicht auf das Natriumsalz eingewirkt, da es wahrscheinlich infolge seiner Flüchtigkeit durch den Kühler entwichen war.

Um diesem Uebelstande abzuhelfen, wurden 25 gr trockenes Natriumsalz des Acetessigsäurementhylesters (durch Absaugen und Trocknen im Vakuumexsiccator des in Aether hergestellten Na-Salzes gewonnen), 17 gr Isopropylbromid und 50 cm³ Toluol in einem Rohre eingeschmolzen und während 2½ Stunden auf 120 bis 125° erhitzt. Die Röhre zeigte beim Oeffnen keinen Druck. Der Inhalt wurde wie gewohnt mit Wasser zersetzt und weiter aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Toluols wurde im Vakuum fraktionniert.

Druck	Badtemp.	Siedetem.	Destillat.	Ausb.
10,5 mm	bis 130°	bis 120°	Menthol	2 gr
10,5 „	150—170°	140—160°	Acetessigsäurementhylester	2 „
10,5 „	180—190°	163—165°	Isopropylacetessigester	7 „

Die Hauptfraktion wurde nochmals destilliert und zeigte dann den Sdp. 158—159° (9 mm). Der Ester bildet eine sehr schwach gelbgefärbte, fast geruchlose Flüssigkeit, die mit $FeCl_3$ in Alkohol momentan rot wird.

Analyse:

0,2530 gr Substanz gaben 0,6675 gr CO_2 und 0,2377 gr H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{30}O_3$:	Gefunden:
72,28 % C	71,96 % C
10,71 % H	10,52 % H

Polarisation:

$p = 100,0\ \%$
$D^{20}_4 = 0,9603$
$l = 0,5$ dm

A. Ohne Lösungsmittel.

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	λα
α^{20}	— 23,27°	— 29,41°	— 34,85°	— 45,43°		
$[\alpha]^{20}$	— 48,69°	— 61,53°	— 72,91°	— 95,05°	1,95	674,6
[M]	— 137,39°	— 173,65°	— 205,76°	— 268,24°		

p = 10,0 %
D_4^{20} = 0,8855
l = 1,0 dm

B. In Benzollösung.

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	λα
α^{20}	— 4,19°	— 5,29°	— 6,25°	— 8,12°		
$[\alpha]^{20}$	— 47,32°	— 59,74°	— 70,58°	— 91,70°	1,94	678,2
[M]	— 133,53°	— 168,59°	— 199,19°	— 258,79°		

Nach Lenzinger[1]) beträgt für den n-Propylacetessigsäurementhylester in Benzollösung $[\alpha]_D$ = — 57,27°.

Diphenylmethanacetessigsäureaethylester.

$$CH_3—CO—CH(C_6H_5—CH—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$$

2,3 gr in 35 cm³ Alkohol gelöstes Natrium, 13 gr Acetessigester und 24,7 gr Diphenylbrommethan (erhalten durch Bromieren von Diphenylmethan nach Norris und Thomas[2]) wurden miteinander in Reaktion gebracht. Es begann sofort eine Abscheidung von Natriumbromid und nach ½ stündigem Kochen war die Umsetzung beendet, was an der neutralen Reaktion gegen Curcuma erkannt werden konnte. Es wurde mit Wasser zersetzt und der sich ausscheidende Ester in Aether aufgenommen. Das nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers hinterbleibende Oel wurde im Vakuum auf 90° erwärmt, wobei überschüssiger Acetessigester abdestillierte. Der Rückstand erstarrte im Vakuumexsiccator zu einem dicken Brei von Krystallnadeln. Diese wurden abgesogen und auf Thon gestrichen. Das abgesogene Oel wurde, wie weiter unten angegeben ist, aufgearbeitet. Die Ausbeute an rohem, kry-

[1]) Ann. 395, p. 90.
[2]) B. 43, p. 2959.

stallisiertem Ester betrug nur 7,2 gr (berechnet 29,6 gr). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war er analysenrein.

Analyse:

0,1744 gr Substanz gaben 0,4930 gr CO_2 und 0,1071 gr H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_3$:	Gefunden:
76,98 % C	77,10 % C
6,81 % H	6,87 % H

Der Diphenylmethanacetessigsäureaethylester bildet, aus Alkohol krystallisiert, kleine glänzende Säulchen vom Smp. 89—90°. Er ist löslich in Alkohol, leicht in Aether, schwer in Benzol und Ligroin. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Ferrichlorid auch beim Kochen keine Rotfärbung. Es liegt also eine reine Ketoform vor.

Verarbeitung der Mutterlauge.

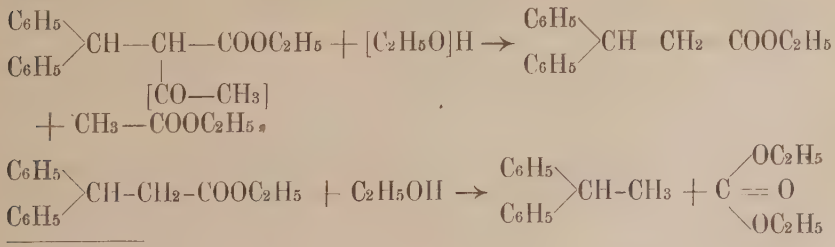
Das vom rohen Diphenylmethanacetessigester abgesogene Oel (18 gr) wurde der fraktionnierten Vakuumdestillation unterworfen.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	Destillat.	Ausb.
9,0 mm	bis 150°	bis 145°	Vorlauf; Acetessigester	5 gr
9,0 mm	155—165°	145—153°	Flüssigkeit	8,5 gr

Der Rückstand (4 gr) wurde, nachdem er erstarrt war, auf Thon gestrichen und gab noch 2,5 gr reinen Diphenylmethanacetessigester.

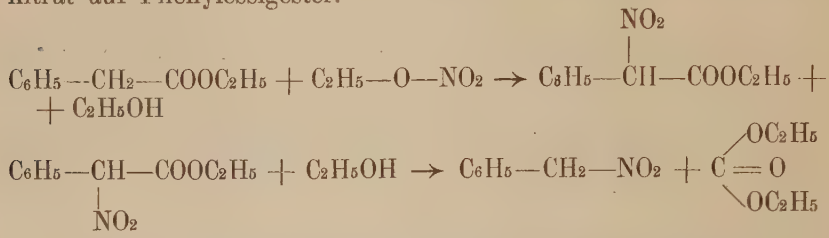
Die zweite Fraktion wurde nochmals destilliert; sie ging konstant zwischen 147,5 und 148,5° (9 mm) über.

Dieser unbekannte Körper, der auch bei der Darstellung des Menthylesters mit Na-Alkoholat erhalten wurde (s. d.), bildet eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit mit blauvioletter Fluorescenz. Es konnte kein Semicarbazon davon gewonnen werden. Die Fluorescenz läßt auf ein Diphenylmethanderivat schließen. Die Vermutung, es liege in diesem Körper das asymmetrische Diphenylaethan vor, hat sich bestätigt. Anschütz[1]) gibt dafür den Siedepunkt = 145° (13 mm) an. Folgender Reaktionsverlauf führt wahrscheinlich zum Diphenylaethan:

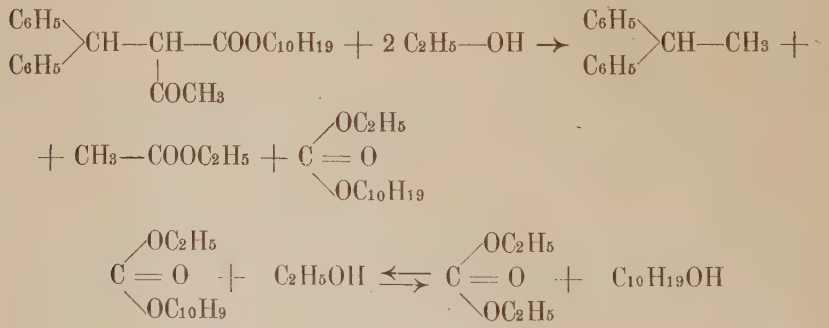


[1]) Ann. 235, p. 165.

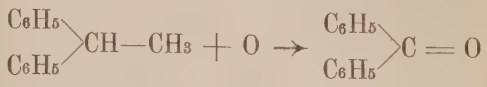
Essigester und Kohlensäureester konnten im Reaktionsprodukt nicht nachgewiesen werden. Einen der ersten Phase der Alkoholyse ähnlichen Fall finden wir bei dem Benzoylacetessigsäurementhylester (s. d.), eine der zweiten Phase ähnliche Reaktion beobachteten Wislicenus und Grützner[1]) bei der Einwirkung von Aethylnitrat auf Phenylessigester.



Bei der Synthese des Diphenylmethanacetessigsäurementhylesters (weiter unten) wird neben sehr viel Diphenylaethan eine beträchtliche Menge Menthol erhalten, das vielleicht aus dem gemischten Kohlensäureester entsteht, indem es daraus durch den überschüssigen Aethylalkohol verdrängt wird.



Zur Identifizierung des Diphenylaethans wurden ca. 3 gr der Fraktion 147,5—148,5° mit Chromsäure in Eisessig oxydiert. Dann wurde neutralisiert, ausgeaethert und der Aether verjagt. Bei der nachfolgenden Vakuumdestillation des Oxydationsproduktes ging die Hauptmenge zwischen 156—157° (9,5 mm) als Flüssigkeit über, die auf Zusatz eines Kryställchens Benzophenon augenblicklich zu einer weißen Masse erstarrte. Diese zeigte den Smp. 49° und war deshalb reines Benzophenon, entstanden aus dem Diphenylaethan durch Wegoxydieren der CH_3-Gruppe.



[1]) B. 42, p. 1930.

Diphenylmethanacetessigsäureaethylester.

$$CH_3—CO—CH(C_6H_5)—CH(C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$$

I. Umsetzung des Aethylesters mit Menthol.

5,8 gr Diphenylmethanacetessigsäureaethylester wurden mit 3,4 gr Menthol während 3 Stunden im Oelbad auf 150° erwärmt, bei welcher Temperatur eine schwache Alkoholentwicklung stattfand. Nachdem darauf das überschüssige Menthol durch Destillation im Vakuum entfernt worden war, wurde der Rückstand, der nicht krystallisieren wollte, mit dem gleichen Volumen Ligroin angerieben und in den Vakuumexsiccator gestellt. Am folgenden Tage war alles zu einem festen Kuchen erstarrt. Ein kleiner Teil davon wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte den Smp. 75°. Beim Abkühlen einer Lösung des Körpers in Ligroin kamen zuerst kurze, derbe Nadeln vom Smp. 86—87° heraus, die sich als unveränderter Aethylester erwiesen. Die Mutterlauge davon gab beim Eindunsten einen Körper, der in feinen, büscheligen Nadeln krystallisierte. Sein Schmelzpunkt war unscharf 90—96°.

Zur Aufarbeitung der Hauptmenge des Umsetzungsproduktes wurde es fein gepulvert, mit Ligroin übergossen, wobei der Aethylester größtenteils zurückblieb. Das Filtrat wurde eingedunstet und der auskrystallisierende Körper nochmals so behandelt, wobei aber nur soviel Ligroin angewendet wurde, daß beim Schütteln etwa die Hälfte der Substanz ungelöst blieb. Das Filtrat hinterließ nach dem Verdampfen des Ligroins einen Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol immer noch den unscharfen Schmelzpunkt besaß.

Um zu entscheiden, ob die Anwesenheit von zwei Körpern (und die war wahrscheinlich infolge des unscharfen Schmelzpunktes 89—100°) vom Aethylester oder von einer eventuellen durch das Menthol verursachten sterischen Spaltung des Esters herrühre, wurde unter Ausschluß des Aethylesters die

II. Synthese mit Natriumalkoholat

versucht, obwohl die Aussichten auf gute Ausbeute nach den Erfahrungen beim Aethylester nicht groß waren. Die Ausgangsmaterialien waren: 2,1 gr Natrium in 35 cm³ absolutem Alkohol gelöst, 22 gr Acetessigsäurementhylester und 22,5 gr Diphenylbrommethan. Nach 5stündigem Erwärmen war neutrale Reaktion eingetreten. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab ein Oel, das nicht krystallisieren wollte. Es wurde deshalb unter vermindertem Drucke destilliert. Bei 9 mm und 160° Badtemperatur ging bis 149° der größte Teil als dicke Flüssigkeit über (32 gr).

Der zähe, braune Rückstand wurde mit den bei der Umsetzung erhaltenen Krystallen geimpft; er erstarrte dann halbwegs. Nach dem Aufstreichen auf Thon wurde er aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte aber wiederum den sehr unscharfen Smp. 90—100°. Völlige Verflüssigung trat erst bei 110° ein. Es beweist das also, daß hier zwei verschiedene Körper entstanden sein müssen. Die Vermutung, daß sich die Menthylester der beiden optisch aktiven Diphenylmethanacetessigsäuren gebildet haben, hat sich später als richtig erwiesen.

Der große Vorlauf (32 gr) wurde im Claisenkolben genau fraktionniert.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	Destillat.	Ausb.
9,0 mm	bis 155°	90—120°	Völlig kryst. Menthol	3 gr
9.0 „	155—162°	146—148°	Acetessigester + ?	28 „

Die Hauptfraktion mit dem Siedepunkt des Acetessigsäurementhylesters bestand, da sie viel größer war als die angewandte Menge Menthylester, nach Analogie mit der Synthese des Aethylesters, wahrscheinlich aus unverändertem Acetessigester und Diphenylaethan. Die Trennung dieser beiden Körper wurde mit dem Semicarbazon durchgeführt.

Es wurden 2 Portionen angesetzt:

1. Von reinem Acetessigsäurementhylester.
2. Von der Fraktion vom Sdp. 146—148° (9 mm).

Eine Mischung von 1,3 gr in möglichst wenig Wasser gelöstem Semicarbazid-Chlorhydrat und 2,4 gr Acetessigsäurementhylester, resp. der betreffenden Fraktion, wurde tropfenweise mit Alkohol versetzt, bis gerade eben Lösung eingetreten war. Nach Zugabe von 1 gr festem Kaliumacetat wurde ein wenig geschüttelt. Während die Probe mit dem reinen Acetessigester sofort zu einem festen Kuchen erstarrte, krystallisierte aus der zweiten Portion nur langsam ein Semicarbazon in Blättchen aus. Aus dem Filtrat davon konnte mit Wasser ein Oel ausgefällt werden, das als Diphenylaethan identifiziert wurde. Die Ausbeute an Semicarbazon war bei der ersten Portion theoretisch, bei der zweiten betrug sie hingegen nur 1 gr statt 3 gr.

Das Semicarbazon des Acetessigsäurementhylesters wurde abgesogen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich es in großen dünnen Blättchen vom Smp. 146°.

Analyse:

0,1822 gr Substanz gaben 22,3 cm^3 N_2 bei 23,5° und 744 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{27}O_3N_3$:	Gefunden:
14,14 % N_2	14,07 % N_2

Da auch hier, wie bei der Darstellung des Aethylesters, die Hauptmenge des gebildeten Esters wieder durch den Alkohol zerstört wird, so griff ich zur

III. Synthese mit dem Na-Salz in Aether,

in der Hoffnung, bei völligem Ausschluß von Alkohol eine bessere Ausbeute zu erhalten.

Zu dem aus 1,15 gr Natrium und 12 gr Acetessigsäurementhylester in 100 cm^3 Aether hergestelltem Natriumsalz wurden 12,5 gr in Aether gelöstes Diphenylmethanbromid zugetropft. Nachdem das Ganze unter Weiterrühren 9 Stunden gekocht hatte, zeigte es noch dasselbe Aussehen wie vorher. $^1/_3$ des Reaktionsproduktes wurde aufgearbeitet. Schon die bei der Zersetzung mit Wasser entstandene, stark alkalische Reaktion verriet, daß das Natriumsalz des Acetessigesters sich mit der Halogenverbindung nicht, oder nur zum kleinsten Teile umgesetzt hatte. Und in der Tat erhielt ich wieder $^1/_3$ des angewandten Acetessigsäurementhylesters unverändert zurück.

Bei der Siedetemperatur des Aethers wirkt Diphenylmethanbromid demnach nicht auf das Natriumsalz des Acetessigsäurementhylesters ein.

Um die Temperatur zu erhöhen, wurde bei den übrigen $^2/_3$ des unveränderten Reaktionsgemisches der Aether abdestilliert und durch trockenes Benzol ersetzt. Nach 3stündigem Kochen hatte sich das gallertartige Na-Salz in pulvriges NaBr verwandelt. Bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser trat keine alkalische Reaktion auf, was bewies, daß die Umsetzung vollzogen war. Es wurde gleich darauf eine Portion in Benzol angesetzt.

IV. Synthese mit dem Na-Salz in Benzol.

2,3 gr gekörntes Natrium wurden mit 100 cm^3 reinem Benzol übergossen und mit 24 gr Acetessigsäurementhylester versetzt. Es erfolgte beinahe keine Reaktion. Nach Zugabe von noch 25 cm^3 Benzol wurde 8 Stunden unter Rühren gekocht. Nach dieser Zeit war das Natrium fast ganz aufgezehrt und ein gelatinöser Niederschlag an seine Stelle getreten. Jetzt wurden 24,5 gr Diphenylbrommethan in 25 cm^3 Benzol gelöst, zum Natriumsalz getropft und das Ganze während 3 Stunden gekocht, wobei sich langsam pulvriges NaBr ausschied. Nach dieser Zeit war die Umsetzung beendet. Das Benzol wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser zersetzt und in Aether aufgenommen. Der rohe, nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Ester wurde mit Wasserdampf behandelt, um die flüchtigen Verunreinigungen (Menthol) zu entfernen. Der Ester blieb trotzdem ölig; er wurde mit 100 cm^3 Alkohol angerieben. Es schieden sich dabei feine Krystallflitter

ab, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren (1,8 gr) bei 118° schmolzen. Körper A.

Beim Eindunsten der vom Körper A abgesogenen alkoholischen Mutterlauge erhielt ich zunächst eine große Menge halberstarrendes Oel, dem später feine Nadeln folgten. Abgetrennt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden sie in feinen glänzenden Nadeln mit dem Smp. 90° erhalten. Körper B.

Die halberstarrende Mittelfraktion, ein Gemisch der beiden Körper A und B, wurde auf Thon gestrichen. Die vom Oele befreite Krystallmasse wurde mit wenig kaltem Alkohol übergossen und geschüttelt. Körper B löste sich auf, während Körper A zurückblieb. Diese Prozedur wurde so oft wiederholt, bis der Rückstand den Smp. 110° zeigte. Dann wurde Rückstand und Lösung getrennt weiter verarbeitet. Nach langwierigem, fraktioniertem Krystallisieren konnte ich von jedem Körper etwa 2—3 gr reine Substanz erhalten.

Analyse:

I. Körper A:

0,2763 gr Substanz gaben 0,8101 gr CO_2 und 0,2144 gr H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{34}O_3$:	Gefunden:
79,75 % C	79,96 % C
8,43 % H	8,68 % H

II. Körper B:

0,1604 gr Substanz gaben 0,4693 gr CO_2 und 0,1221 gr H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{34}O_3$:	Gefunden:
79,75 % C	79,80 % C
8,43 % H	8,52 % H

Beide Substanzen haben also die gleiche Zusammensetzung. Die optische Untersuchung ergab, daß der Körper A der Menthylester der d-Säure, Körper B der Menthylester der l-Säure ist. (Vgl. den theoretischen Teil.)

Der d-Diphenylmethanacetessigsäurementhylester (A) bildet bei 118° schmelzende glänzende Nadeln, die sich in Alkohol und Benzol leicht, in Petrolaether schwerer lösen. Die l-Form (B) mit dem Smp. 90° krystallisiert in feineren Nadeln, die in allen Lösungsmitteln leichter löslich sind als die d-Form. Selbstverständlich gibt die alkoholische Lösung der Ester mit $FeCl_3$ keine Rotfärbung, da ja nur die Ketoform ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt.

Polarisation:

I. der d-Form:

$p = 10{,}31\ \%$

$D_4^{20} = 0{,}8944$ In Benzollösung.

$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 3,09°	— 3,83°	— 4,40°	— 5,48°		
$[\alpha]^{20}$	— 33,83°	— 41,94°	— 48,18°	— 60,00°	1,77	737,8
$[M]^{20}$	— 137,45°	— 170,37°	— 195,72°	— 243,76°		

II. l-Form:
p = 10,0 %
D_4^{20} = 0,8918 In Benzollösung.
l = 1,0 dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 4,56°	— 5,81°	— 6,96°	— 9,27°		
$[\alpha]^{20}$	— 51,13°	— 65,15°	— 78,04°	— 103,94°	2,01	652,7
$[M]^{20}$	— 207,73°	— 264,68°	— 317,15°	— 422,30°		

III. (d + l)-Form[1]):
p = 10,0 %
D_4^{20} = 0,8940 In Benzollösung.
l = 1,0 dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 3,81°	— 4,80°	— 5,66°	— 7,37°		
$[\alpha]^{20}$	— 42,62°	— 53,69°	— 63,31°	— 82,43°	1,93	679,3
$[M]^{20}$	— 173,13°	— 218,12°	— 257,20°	— 334,90°		

Benzalacetessigsäurementhylester.

(α-Acetylzimmtsäurementhylester.)

$$CH_3—CO—C(=CH—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$$

Diese, durch ihr geringes Drehungsvermögen ausgezeichnete Verbindung, ist zuerst von Lapworth und Hann[2]), dann wieder

[1]) Gleiche Gewichtsmengen d- und l-Form (vgl. theoret. Teil).
[2]) Jour. chem. soc., Trans. 1904, p. 55.

von Lenzinger[1]) beschrieben und für die D-Linie polarisiert worden. Um die Rotationsdispersion zu messen, wurde der Ester nochmals von mir dargestellt, aber mit Salzsäure statt mit Piperidin als Kondensationsmittel. Die Kondensation verläuft auf diese Weise besser. Das mit HCl-Gas gesättigte Gemisch von Acetessigsäurementhylester und Benzaldehyd war nach 3 Stunden zu einem sehr harten Kuchen erstarrt. Derselbe wurde zerrieben, im Vakuumexsiccator über Aetzkalk von anhaftendem Salzsäuregas befreit und aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei traten 2 verschiedene Körper auf: Blättchen und Nadeln. Beide besaßen die gleiche Löslichkeit, konnten aber gut mechanisch von einander getrennt werden. Die Blättchen waren identisch mit dem von Lenzinger erhaltenen Benzalacetessigsäurementhylester, während die Nadeln, wie es sich später herausstellte, das HCl-Anlagerungsprodukt an denselben waren.

$$CH_3—CO—\underset{\displaystyle ClCH—C_6H_5}{\underset{|}{CH}}—COOC_{10}H_{19} \quad \text{oder} \quad CH_3—CO—\underset{\displaystyle CH_2—C_6H_5}{\underset{|}{CCl}}—COOC_{10}H_{19}$$

Dieses Hydrochlorid, das den Smp. 118° besitzt, ist in quantitativer Ausbeute erhältlich, wenn man die Sättigung des Kondensationsgemisches mit Salzsäuregas unter Kühlung mit einem Kältegemisch vornimmt. Im Gegensatz zu der analogen Verbindung beim Aethylester[2]), ist das Hydrochlorid des Menthylesters an der Luft beständig. Beim Schmelzen im Vakuum verliert es alle Salzsäure und geht in den Benzalacetessigsäurementhylester über.

Analyse:

0,1253 gr Substanz gaben 0,0484 gr AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{29}O_3Cl$:	Gefunden:
9,72 % Cl	9,78 % Cl

Polarisation (des Benzalacetessigsäurementhylesters):

$p = 10{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8932$ In Benzollösung.
$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 0,73°	— 0,98°	— 1,22°	— 1,92°		
$[\alpha]^{20}$	— 8,17°	— 10,97°	— 13,66°	— 21,27°	2,60	555,6
$[M]^{20}$	— 26,82°	— 36,01°	— 44,83°	— 69,81°		

[1]) Ann. 395, p. 98.
[2]) Claisen und Matthews, Ann. 218, p. 177 u. ff.

Lapworth und Hann fanden für diese Verbindung $[\alpha]_D = -10{,}0^0$ (2 %ige Lösung), Lenzinger $[\alpha]_D = -11{,}18^0$.

Benzalaethylacetessigsäurementhylester.

$$C_6H_5—CH = CH—CO—\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}—COOC_{10}H_{19}$$

I. Kondensation mit Salzsäure.

Ein Gemisch von 6,7 gr Aethylacetessigsäurementhylester und 2,65 gr Benzaldehyd färbt sich bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure blutrot und zeigt nach mehrtägigem Stehen keine Wasserabscheidung. Es kann kein Kondensationsprodukt daraus isoliert werden.

II. Kondensation mit Piperidin.

13,4 gr Aethylacetessigsäurementhylester wurden mit 5,3 gr Benzaldehyd und 6 Tropfen Piperidin gemischt und während ca. 16 Stunden unter — 10° gehalten. Es hatten sich nach dieser Zeit neben Wassertröpfchen einige Krystallnadeln ausgeschieden, deren Menge sich beim 10tägigen Stehen bei Zimmertemperatur noch etwas vergrößerte. Abgesogen und 2mal aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten sie einen Smp. von 135°. Zu einer Elementaranalyse reichte die Substanzmenge nicht aus.

Ebenso schlecht erfolgt die Kondensation des Diaethylacetessigsäurementhylesters mit Benzaldehyd; hier konnte nicht einmal der Schmelzpunkt genau bestimmt werden, den das Kondensationsprodukt besitzt.

Diacetessigsäurementhylester.

(Acetylacetessigsäurementhylester.)

$$CH_3—CO—\underset{\displaystyle CO—CH_3}{\underset{|}{CH}}—COOC_{10}H_{19}$$

Dieser Ester wurde durch Umsetzung des Aethylesters[1]) mit Menthol bei 145—150° erhalten. Das Rohprodukt (35 gr) wurde direkt im Vakuum fraktionniert.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	Destillat.	Ausb.
10 mm	115—120°	90— 98°	Unveränderter Aethylester	10 gr
10 „	120—175°	97—115°	Menthol	
10 „	175—185°	160—175°	Diacetessigester	22 gr

1 gr schmieriger Rückstand.

[1]) Claisen, Ann. 277, p. 171.

Nach zwei weiteren Destillationen unter vermindertem Druck war der Ester rein.

Analyse:

0,2286 gr Substanz gaben 0,5718 gr CO_2 und 0,1937 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{26}O_4$:	Gefunden:
68,03 % C	68,21 % C
9,29 % H	9,48 % H

Der Diacetessigsäurementhylester bildet ein bei 172—173° unter 11 mm Druck siedendes farb- und geruchloses Oel. Aeltere Präparate sind gelb und riechen deutlich nach Essigsäure. Der Ester gibt in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid sofort eine gelbrote Färbung. Er ist in wässrigen Alkalien sehr leicht löslich. Sein hellblaues Kupferzalz ist leicht erhältlich durch Schütteln des Esters mit einer konzentrierten wässrigen Kupferacetatlösung.

Polarisation:

p = 100,0 %
D_4^{20} = 1,0239
l = 0,5 dm

A. Ohne Lösungsmittel.

	C	D	E	F	F/C	λα
α^{20}	— 31,48°	— 40,73°	— 49,32°	— 67,23°		
$[\alpha]^{20}$	— 61,49°	— 79,56°	— 96,34°	— 131,32°	2,13	628,4
$[M]^{20}$	— 173,52°	— 224,51°	— 271,86°	— 370,58°		

p = 10,0 %
D_4^{20} = 0,8912
l = 1,0 dm

B. In Benzollösung.

	C	D	E	F	F/C	λα
α^{20}	— 4,62°	— 5,96°	— 7,19°	— 9,86°		
$[\alpha]^{20}$	— 51,84°	— 66,88°	— 80,68°	— 110,64°	2,13	627,5
$[M]^{20}$	— 146,29°	— 188,73°	— 227,67°	— 312,22°		

Die Einführung einer weiteren Acetylgruppe gestaltet sich äußerst schwierig. Dabei wird in größerem Umfange eine der zwei Acetylgruppen abgesprengt und Acetessigsäurementhylester zurückgebildet.

Versuche zur Darstellung des Benzoylacetessigsäure-menthylesters.

$$CH_3—CO—CH(—CO—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$$

I. Darstellung durch Umsetzung.

Der Aethylester wurde nach der Vorschrift von Claisen[1]) gewonnen. Da er sich bei der Vakuumdestillation zu einem großen Teile zersetzt, wurde er über das Kupfersalz gereinigt.

26 gr Aethylester und 20 gr Menthol wurden bei 130—135° während 3 Stunden umgesetzt. Der abdestillierende Alkohol roch sehr stark nach Essigester. Mit einem Teil des Reaktionsproduktes wurde eine Vakuumdestillation auszuführen versucht.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	Destillat.	Ausb.
9,0 mm	bis 180°	bis 130°	Menthol	1,5 gr
9,0 „	180—220°	130—200°	teils Menthol	0,8 „
9,0 „	225—230°	210—213°	Flüssigkeit und Menthol	3,0 „

Der Rückstand im Kolben (3 gr) wurde in siedendem Alkohol gelöst, in welchem er ziemlich schwer löslich ist. Beim Erkalten krystallisierten gelbbraune Nadeln vom Smp. 170° aus, die als Benzoyldehydracetsäure[2]) erkannt wurden. Die Hauptfraktion, die sehr viel freies Menthol enthielt und wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt des Benzoylacetessigesters war, konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

Die Hauptmenge des Umsetzungsproduktes wurde zuerst mit eiskalter, verdünnter Natronlauge geschüttelt, um den überschüssigen Aethylester zu lösen, und dann mit Wasserdampf behandelt, bis alles freie Menthol entfernt war. Dabei ging mit dem Menthol ein stark riechendes, bei 205—210° siedendes Oel über. Durch Ueberführung in das bei 198° schmelzende Semicarbazon wurde es als Acetophenon identifiziert.

Der Rückstand von der Wasserdampfbehandlung wurde einer Destillation im Hochvakuum unterworfen.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	Destillat.	Ausb.
ca. 1/10 mm	140—160°	90—143°	Vorlauf (etwas Menthol)	3 gr
„	155—174°	120° Beginn 140° constant	Hauptfraktion	15 „

[1]) Ann. 291, p. 68.
[2]) Bayer und Perkin, B. 17, p. 63.

Nach einer nochmaligen Hochvakuumdestillation erhielt ich ein dickes, fast farbloses, etwas nach Acetophenon riechendes Oel.

Analyse:

I. 0,2002 gr Substanz gaben 0,5542 gr CO_2 und 0,1593 gr H_2O.
II. 0,2181 gr Substanz gaben 0,6038 gr CO_2 und 0,1689 gr H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{28}O_4$:	Gefunden: I.	II.
73,21 % C	75,50 % C	75,50 % C
8,20 % H	8,67 % H	8,90 % H

Da dieses Oel absolut nicht die erwartete Zusammensetzung besaß, wurde die Umsetzung nochmals mit ganz reinen Ausgangsmaterialien wiederholt, wobei aber auch wieder das gleiche, nicht krystallisierbare Oel erhalten wurde.

Analyse:

0,2495 gr Substanz gaben 0,6907 gr CO_2 und 0,1978 gr H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{28}O_4$:	Gefunden:
73,21 % C	75,50 % C
8,20 % H	8,85 % H

Zur näheren Charakterisierung dieses Körpers wurde das Semicarbazon dargestellt. Es war sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisierte daraus in glänzenden Blättchen vom Smp. 166° aus.

Analyse:

0,1870 gr Substanz gaben 20,00 cm^3 N_2 bei 18° C und 743 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{31}O_4N_3$:	Gefunden:
10,47 % N_2	12,06 % N_2

Der Stickstoffgehalt stimmt annähernd überein mit dem des Semicarbazones des Benzoylessigsäurementhylesters, dessen Schmelzpunkt Lenzinger zu 163° angibt[1]).

Berechnet für $C_{20}H_{29}O_3N_3$:	Gefunden:
11,72 % N_2	12,06 % N_2

Desgleichen zeigen die bei der Elementaranalyse des Oeles erhaltenen Zahlen frappante Uebereinstimmung mit denen für den Benzoylessigsäurementhylester berechneten.

Berechnet für $C_{19}H_{26}O_3$:	Gefunden:
75,45 % C	75,50 % C
8,67 % H	8,81 % H (im Mittel)

Um zu entscheiden, ob wirklich Benzoylessigsäurementhylester vorlag statt Benzoylacetessigsäurementhylester, wurde das dicke Oel mit etwas Alkohol angerieben und mit Benzoylessigester geimpft. Sofort erstarrte das Oel zu einem harten Kuchen, der bei 45°

[1]) Ann. 395, p. 99.

schmolz und aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Seine Eigenschaften waren die des Benzoylessigsäurementhylesters[1]).

Ergebnis: Beim Versuche, Benzoylacetessigsäurementhylester aus dem Aethylester und Menthol durch Umsetzung darzustellen, wird wohl zuerst die Aethylgruppe durch die Menthylgruppe ersetzt. Der dabei entstehende Aethylalkohol aber wirkt sofort alkoholysierend. indem er mit der Acetylgruppe Essigester bildet.

$$CH_3—CO—CH(CO—C_6H_5)—COOC_2H_5 + C_{10}H_{19}OH \rightarrow CH_3—CO—CH(CO—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19} + C_2H_5OH$$

$$[CH_3—CO]—CH(CO—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19} + [C_2H_5O]H \rightarrow C_6H_5—CO—CH_2—COOC_{10}H_{19} + CH_3—COOC_2H_5$$

Der entstandene Essigester ist im Vorlauf wenigstens durch den Geruch nachgewiesen worden. Jetzt ist auch erklärlich, wieso Acetophenon und Benzoyldehydracetsäure haben entstehen können.

II. Synthese in Alkohol.

Als Ausgangsmaterial dienten 12 gr Acetessigsäurementhylester, 1,15 gr Natrium in 25 cm³ Alkohol gelöst und 7 gr frisch destilliertes Benzoylchlorid. Beim Zusatz des Säurechlorides zur Natriumsalzlösung erwärmte sie sich bis zum Kochen des Alkohols. Das ausfallende Kochsalz war pulvrig, die Reaktion der Lösung neutral. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde nur sehr wenig Benzoesäureaethylester erhalten, obwohl mit Natriumaethylat gearbeitet wurde. Der rohe Ester zersetzte sich bei der Vakuumdestillation in Essigsäure, Menthol, Ketone etc. Eine zweite, gleich hergestellte Portion des Esters, welcher nicht krystallisieren wollte, wurde in heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen schieden sich neben viel Oel einige Krystallflitter ab. Abgesogen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 129,5°. Da die Analyse eher auf den Dibenzoylacetessigester stimmende Zahlen liefert, so sei diese Verbindung unter jenem Titel beschrieben.

Das neben den Krystallflittern in großer Menge sich ausscheidende zähe Oel konnte auf keine Weise krystallisiert erhalten werden. Selbst die Reinigung durch Destillation im Hochvakuum war nicht anwendbar, da es sich dabei zersetzte.

III. Synthese in Aether.

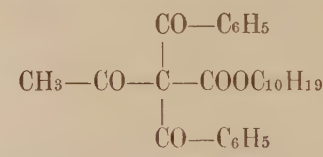
Zu dem in Aether suspendierten, aus 1,15 gr Natrium und 12 gr Acetessigsäurementhylester hergestellten Na-Salz wurden 7 gr

[1]) Lenzinger, Ann. 395, p. 98.

Benzoylchlorid zugefügt. Die Reaktion erfolgte sofort, jedoch schied sich kein Kochsalz aus, sondern es blieb kolloidal gelöst. Das aus dem Reaktionsprodukt erhaltene farblose Oel wurde wieder mit etwas Alkohol angerieben, wobei 1,6 gr der Krystalle vom Smp. 129° zur Abscheidung gelangten. Eine Destillation des die Hauptmenge bildenden Oeles im Hochvakuum mußte wegen Zersetzung und heftigen Stoßens unterbrochen werden.

Geht man an Stelle von Natriumacetessigsäurementhylester und Benzoylchlorid von der Natriumverbindung des Benzoylessigsäurementhylesters und Acetylchlorid aus, so gelangt man ebenfalls zu einem Oel, das unter keinen Umständen zum Krystallisieren zu bringen ist, und das ebenfalls nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann. Das sehr schwer und in sehr geringer Menge entstehende Semicarbazon schmilzt bei 164° und ist wahrscheinlich das Semicarbazon des noch vorhandenen unveränderten Benzoylessigsäurementhylesters.

Dibenzoylacetessigsäurementhylester.



Der nach Nef[1]) dargestellte Dibenzoylacetessigsäureaethylester setzte sich mit Menthol nicht um. Ebenfalls waren die Bemühungen, den Menthylester durch Einführung der Acetylgruppe in den Dibenzoylessigsäurementhylester synthetisch zu erhalten, erfolglos. Der Dibenzoylessigsäurementhylester (s. d.) gibt nur sehr schwer ein Natriumsalz, das durch Acetylchlorid nicht verändert wird.

Der bei der Synthese des Benzoylacetessigsäurementhylester (s. d.) erhaltene Körper vom Smp. 129,5° wurde in der Meinung, es sei der Dibenzoylacetessigester, analysiert.

Analyse:

I. 0,1710 gr Substanz gaben 0,4718 gr CO_2 und 0,1117 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_5$:	Gefunden: I.	II. (Mittel aus 6 weiteren Analysen)
74,97 % C	75,25 % C	75,26 % C
7,19 % H	7,31 % H	7,36 % H

Dieser Körper krystallisiert aus Benzol in großen glänzenden Krystallen, die vollkommen einheitlich aussehen und den Eindruck völliger Reinheit machen. Sie schmelzen scharf bei 129,5°. Es

[2]) Ann. 285, p. 273; 266, p. 100; 282, p. 185.

ist deshalb verwunderlich, daß die Analysenzahlen auf keine Bruttoformel stimmen. Daß dieser Körper der Dibenzoylacetessigsäurementhylester ist, scheint nicht gerade wahrscheinlich. Der Schmelzpunkt sollte doch höher liegen wie der des Dibenzoylessigsäurementhylesters, welcher bei 138° schmilzt. Auch das Resultat der optischen Untersuchung bestärkt nur den Zweifel. Was für eine Verbindung in diesem Körper vorliegt, ist mir unbekannt, da die Menge desselben zu einer Konstitutionsbestimmung leider nicht hinreichte.

Polarisation:
$p = 10{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8973$ In Benzollösung.
$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 3,84°	— 4,84°	— 5,68°	— 7,21°		
$[\alpha]^{20}$	— 42,79°	— 53,94°	— 63,30°	— 80,35°	1,87	696,2
$[M]^{20}$	— 191,85°	— 241,80°	— 283,77°	— 360,22°		

Benzoylessigsäurementhylester.

$C_6H_5—CO—CH_2—COOC_{10}H_{19}$

Zur Bestimmung der Rotationsdispersion diente ein Präparat von Lenzinger[1]), der den Körper zum ersten Male dargestellt und für die D-Linie gemessen hatte. Da der Ester in Benzollösung eine kleine Drehungszunahme zeigt, die nach 50 Stunden beendet ist, wurde die Lösung vor der Polarisation 4 Tage stehen gelassen.

Polarisation:
$p = 10{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8930$ In Benzollösung.
$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 4,55°	— 5,75°	— 6,80°	— 8,92°		
$[\alpha]^{20}$	— 50,95°	— 64,39°	— 76,15°	— 99,89°	1,96	670,9
$[M]^{20}$	— 153,98°	— 194,60°	— 230,13°	— 301,87°		

Nach Lenzinger beträgt $[\alpha]_D^{20} = — 63{,}97°$.

[1]) Ann. 395, p. 99.

Cinnamylbenzoylessigsäurementhylester.

$$C_6H_5—CO—CH(—CH_2—CH=CH—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung diente die Vorschrift von Lenzinger[1]). Die l-Form, deren Schmelzpunkt ich zu 104° fand (Lenzinger 102—103°), ließ sich leicht rein gewinnen, während es mir unmöglich war, die d-Form, trotz häufiger Versuche, völlig von der l-Form zu trennen. Wahrscheinlich lag die Unvollständigkeit der Trennung am Petrolaether. Mit anderen Lösungsmitteln war kein besseres Resultat zu erzielen.

Polarisation der l-Form:

p = 10,0 %
D_4^{20} = 0,8945 In Benzollösung.
l = 1,0 dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	λα
α^{20}	— 6,03°	— 7,70°	— 9,14°	— 12,14°		
$[\alpha]^{20}$	— 67,41°	— 86,08°	— 102,18°	— 135,71°	2,01	653,9
$[M]^{20}$	— 281,97°	— 360,06°	— 427,40°	— 567,68°		

Lenzinger fand $[\alpha]_D$ = — 86,66°.

Phenylbenzoylessigsäurementhylester.

$$C_6H_5—CO—CH(—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$$

Der Phenylbenzoylessigsäurementhylester wurde auf dem von Lenzinger[2]) angegebenen Wege dargestellt. Da dieser wahrscheinlich die optisch aktive d-Form ist, so wurde besonders darauf gesehen, die eventuell mögliche optische Antipode, die l-Form, zu fassen, welches Bemühen aber erfolglos war.

Polarisation:

p = 10,0 %
D_4^{20} = 0,8957 A. In Benzollösung.
l = 1,0 dm

[1]) Ann. 395, p. 105.
[2]) Ann. 395, p. 101.

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	+ 1,23°	+ 1,89°	+ 2,56°	+ 4,47°		
$[\alpha]^{20}$	+ 13,73°	+ 21,10°	+ 28,58°	+ 49,91°	3,58	504,7
$[M]^{20}$	+ 51,94°	+ 89,81°	+ 108,10°	+ 188,65°		

p = 1,032 %
D_4^{20} = 0,7978
l = 1,0 dm

B. In Alkoholllösung (5 Tage gestanden).

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 0,19°	— 0,27°	— 0,31°	— 0,45°		
$[\alpha]^{20}$	— 23,08°	— 32,79°	— 37,65°	— 54,66°	2,37	577,1

p = 1,0845 %
D_4^{20} = 0,7983
l = 1,0 dm

C. In Alkoholllösung (mit 1 Tropfen Piperidin).

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 0,38°	— 0,51°	— 0,65°	— 0,81°		
$[\alpha]^{20}$	— 43,89°	— 58,91°	— 75,08°	— 93,57°	2,13	644,4
$[M]^{20}$	— 166,01°	— 222,80°	— 283,96°	— 353,88°		

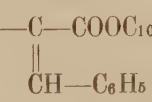
(Anmerkung: Da wegen der großen Schwerlöslichkeit des Esters die Polarisationen nur in relativ verdünnten alkoholischen Lösungen vorgenommen werden konnten und deshalb die abgelesenen Drehungswinkel mit mehr als 100 multipliziert werden mußten, so beträgt der Fehler für die spezifische Drehung mindestens ± 1,5 °.)

Lenzinger gibt an (loc. cit.), daß die Konstanz der Drehung in alkoholischer Lösung nach 89 Stunden erreicht sei. Wie aber aus der Polarisation B ersichtlich ist, war das selbst nach 5tägigem Stehen nicht der Fall[1]). Um das Eintreten der Enddrehung zu beschleunigen, wurde im Versuche C ein Tropfen Piperidin zugesetzt und 2 Tage stehen gelassen[2]).

[1]) Vgl. Umlagerungsgeschwindigkeit, Lenzinger, Ann. 395, p. 119 ff.
[2]) Vgl. Lenzinger, Ann. 398, p. 372.

Benzalbenzoylessigsäurementhylester.

(α-Benzoylzimmtsäurementhylester.)



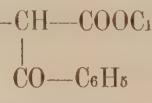
Ein von Lenzinger[1]) hinterlassenes Präparat des Benzalbenzoylessigsäurementhylesters wurde nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure polarisiert. (Lenzinger fand $[\alpha]_D = -77{,}43^0$.)

Polarisation:
$p = 10{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8955$ In Benzollösung.
$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	$-5{,}53^0$	$-7{,}04^0$	$-8{,}39^0$	$-11{,}09^0$		
$[\alpha]^{20}$	$-61{,}75^0$	$-78{,}62^0$	$-93{,}69^0$	$-123{,}84^0$	2,00	658,5
$[M]^{20}$	$-240{,}97^0$	$-306{,}76^0$	$-365{,}59^0$	$-483{,}23^0$		

Dibenzoylessigsäurementhylester.

(Benzoyl-Benzoylessigsäurementhylester.)



Eine Lösung von 13 gr Benzoylessigsäurementhylester in 100 cm^3 Aether wurde auf 1,1 gr gekörntes Natrium gegossen und solange damit auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Metall verschwunden war. Nach Zusatz von 6 gr Benzoylchlorid wurde noch $^1/_2$ Stunde zum Kochen erhitzt. Hierauf wurde mit Wasser zersetzt und die aetherische Schicht abgehoben und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei, der in heißem Alkohol gelöst wurde. Beim Abkühlen krystallisierte der Dibenzoylessigsäurementhylester in feinen, verfilzten Nädelchen vom Smp. 138,5—139° aus. Die Ausbeute daran ist schlecht (nur 6 gr); es wird eine große Menge öliges Nebenprodukt erhalten.

[1]) Ann. 395, p. 106.

Der Ester ist in Aether, Alkohol, Benzol etc. ziemlich schwer löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid gelbrot.

Analyse:

0,1798 gr Substanz gaben 0,5054 gr CO_2 und 0,1193 gr H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{30}O_4$:	Gefunden:
76,80 % C	76,66 % C
7,45 % H	7,42 % H

Polarisation:

$p = 10{,}0$ %
$D^{20}_4 = 0{,}8975$ In Benzollösung.
$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 4,45°	— 5,75°	— 6,90°	— 9,35°		
$[\alpha]^{20}$	— 49,58°	— 64,07°	— 76,88°	— 104,18°	2,10	633,3
$[M]^{20}$	— 201,40°	— 260,24°	— 312,28°	— 423,16°		

Oxalacetonmenthylester.

(Acetylbrenztraubensäurementhylester.)

$CH_3—CO—CH_2—CO—COOC_{10}H_{19}$.

5 gr frisch bereitetes Oxalaceton wurden mit 5,8 gr Menthol 3 Stunden im Oelbad auf 155° erwärmt, wobei nur eine sehr schwache Umsetzung stattfand (2—3 Tropfen Alkohol destillierten ab). Hierauf wurde der Kolbeninhalt im Vakuum fraktionniert.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	Destillat.	Ausb.
10 mm	110°	94— 97°	Unveränderter Oxalaceton	9 gr
10 „	120°	97—102°	Unveränderter Menthol	
10 „	120—170°	100—155°	Wenige Tropfen	—
10 „	170—180°	155—160°	Oxalacetonmenthylester??	0,3 gr

0,8 gr zäher, brauner Rückstand.

Der Vorlauf von unverändertem Menthol und Oxalaceton wurde nochmals im Oelbade erhitzt; diesmal aber bis 190°. Trotzdem fand keine Umsetzung statt. Die nachherige Fraktionnierung im Vakuum lieferte wieder 7 gr unverändertes Ausgangsmaterial nebst 1,5 gr harzigem Rückstand.

Acetbernsteinsäuremonomenthylester.

I. Synthese von $CH_3—CO—CH(CH_2—COOC_2H_5)—COOC_{10}H_{19}$.

Zu einer Lösung von 2,85 gr Natrium in 50 cm³ absolutem Alkohol wurden 30 gr Acetessigsäurementhylester und nachher 15,2 gr Chloressigsäureaethylester gegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat reichliche Abscheidung von Chlornatrium ein, welche nach 3stündigem Kochen beendet war. Der bei der Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Wasser ausfallende Ester wurde in Aether aufgenommen. Nach dem Verjagen des Aethers wurde er im Vakuum fraktionniert; er ging unter 9 mm Druck bei 192 bis 196° über. Nach dreimaligem Fraktionnieren unter vermindertem Druck resultierten 10 gr des reinen Körpers vom Sdp. 192—195° (9 mm).

Analyse:

I. 0,2230 gr Substanz gaben 0,5460 gr CO_2 und 0,1840 gr H_2O.
II. 0,1824 gr Substanz gaben 0,4443 gr CO_2 und 0,1490 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden: I.	II.
66,21 % C	66,77 % C	66,43 % C
9,27 % H	9,04 % H	9,12 % H

Da der Ester vielleicht wegen der hohen Destillationstemperatur nicht ganz rein gewesen sein durfte, so wurde er vor der Polarisation einmal im Hochvakuum fraktionniert.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	Destillat.	Ausb.
ca. 1/10 mm	112—128°	70—110°	Vorlauf	2 gr
„	127—130°	111—112°	Hauptfraktion	6 gr

Der Acetbernsteinsäurementhylester bildet eine dicke, farb- und beinahe geruchlose Flüssigkeit. Er ist sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und in wässrigen Alkalien, gibt aber kein Kupfersalz. Die alkoholische Lösung wird mit Ferrichlorid momentan schön bordeauxrot.

Polarisation:
$p = 100{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 1{,}0295$
$l = 0{,}5$ dm

A. Ohne Lösungsmittel.

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 23,04°	— 29,17°	— 34,61°	— 45,28°		
$[\alpha]^{20}$	— 44,76°	— 56,67°	— 67,24°	— 87,97°	1,96	670,3
$[M]^{20}$	— 146,00°	— 184,85°	— 219,32°	— 286,94°		

$p = 10{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8928$
$l = 1{,}0$ dm

B. In Benzollösung.

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 4,07°	— 5,16°	— 6,07°	— 7,98°		
$[\alpha]^{20}$	— 45,59°	— 57,80°	— 67,99°	— 89,38°	1,96	671,2
$[M]^{20}$	— 148,70°	— 188,53°	— 221,78°	— 291,56°		

II. Synthese von $CH_3—CO—\underset{\displaystyle CH_2—COOC_{10}H_{19}}{\underset{|}{CH}}—COOC_2H_5$.

A. Mit Natriumaethylat.

1,5 gr Natrium, gelöst in 20 cm³ Alkohol wurden in Reaktion gebracht mit 6,5 gr Acetessigsäureaethylester und 11,5 gr Chloressigsäurementhylester[1]). (Dieser wurde anfangs erhalten aus Menthol und Chloracetylchlorid[2]). Später wurde aber gefunden, daß er sich viel einfacher und in guter Ausbeute auf folgende Weise darstellen läßt: Molekulare Mengen von Menthol und Chloressigsäure werden in einem Kolben auf dem Wasserbade 4 Stunden erwärmt, während dessen man von Zeit zu Zeit etwas Salzsäuregas in die Schmelze einleitet. Wenn die Esterifikation beendet ist, versetzt man den Kolbeninhalt mit Wasser, neutralisiert mit Soda und isoliert den Menthylester, der bei 131—132,5° (9 mm) siedet.)

Die alkoholische Lösung des Na-Acetessigesters und Chloressigsäurementhylesters war nach 4stündigem Kochen neutral. Mit dem

[1]) C. 1903, I, p. 399.
[2]) Heberlein, Diss., Basel, p. 19.

nach der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erhaltenen Oele wurde eine Vakuumdestillation ausgeführt.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	Destillat.	Ausb.
9,0 mm	bis 200°	bis ca. 150°	Menthol	9 gr
9,0 mm	200—210°	150—180°	Wenig Flüssigkeit	1,5 gr

4,5 gr braunes Harz blieb zurück.

Die Synthese mit Natriumalkoholat verläuft also nicht im erwarteten Sinne. Der Chloressigsäurementhylester wird völlig gespalten und alles Menthol in Freiheit gesetzt. (Aehnliche Abspaltungen von Menthol wurden bei der Synthese des Oxalessigsäurementhylesters mit Natrium oder Natriumaethylat beobachtet, s. d.)

B. Mit Natriumsalz.

Natriumacetessigester, aus 1,15 gr Natrium und 7 gr Acetessigsäureaethylester in 200 cm^3 Aether bereitet, wurde während 9 Stunden mit 12 gr Chloressigsäurementhylester gekocht. Das Natriumsalz hatte dadurch keine Aenderung im Aussehen erfahren. Als das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt wurde, trat eine sehr starke alkalische Reaktion auf. Die nachfolgende Destillation des Aetherrückstandes unter vermindertem Druck ergab 5,5 gr unveränderten Acetessigester und 10 gr unveränderten Chloressigsäurementhylester.

Da die Temperatur des siedenden Aethers somit nicht hinreichte, um die Reaktion durchzuführen, wurde die gleiche Synthese unter Anwendung von Benzol statt Aether versucht. Auf solche Weise kann eine Einwirkung des Chloressigsäurementhylesters auf den Na-Acetessigester erzielt werden, jedoch verläuft die Umsetzung auch so nicht glatt. Indem ich das Na-Salz aus 2,3 gr Natrium und 13 gr Acetessigester in 200 cm^3 Benzol mit 22 gr Chloressigsäurementhylester 6 Stunden lang kochte, erhielt ich nach der Destillation des Rohproduktes im Vakuum nur 13 gr des Esters vom Sdp. 200—202° (12 mm). Die zweite Fraktionnierung wurde im Hochvakuum vorgenommen, wo bei ca. $^1/_{10}$ mm Druck und 140° Badtemperatur 9 gr reiner Ester bei 116—117° überdestillierten.

Analyse:

0,1848 gr Substanz gaben 0,4470 gr CO_2 und 0,1517 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden:
66,21 % C	65,98 % C
9,27 % H	9,19 % H

Dieser Ester, dessen Siedepunkt bei 200—202° (12 mm) liegt, ist wie sein Isomeres leicht löslich in allen organischen Solventien und in wässrigen Alkalien. Ferrichlorid erzeugt in alkoholischer Lösung sofort eine braunrote Färbung.

Polarisation:

$p = 100{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 1{,}0267$ A. Ohne Lösungsmittel.
$l = 0{,}5$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 19,90°	— 25,05°	— 29,49°	— 38,00°		
$[\alpha]^{20}$	— 38,77°	— 48,80°	— 57,45°	— 74,02°	1,91	687,4
$[M]^{20}$	— 126,45°	— 159,18°	— 187,39°	— 241,46°		

$p = 10{,}0\ \%$
$D_4^{20} = 0{,}8916$ B. In Benzollösung.
$l = 1{,}0$ dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\lambda\alpha$
α^{20}	— 3,65°	— 4,60°	— 5,41°	— 6,98°		
$[\alpha]^{20}$	— 40,94°	— 51,59°	— 60,68°	— 78,29°	1,91	685,3
$[M]^{20}$	— 133,54°	— 168,30°	— 197,93°	— 255,38°		

III. Darstellung durch Umsetzung.

20 gr Acetbernsteinsäurediaethylester[1]) wurden mit 16 gr Menthol 4 Stunden auf 165—168° erwärmt, wobei reichlich Aethylalkohol entwich. Das Umsetzungsprodukt wurde im Wasserstrahlvakuum fraktionniert.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	Destillat.	Ausb.
10 mm	bis 120°	100—105°	Menthol	12 gr
10 „	120—150°	130—140°	Aethylester	
10 „	210—215°	192—195°	Menthylester	21 „

[1]) Ann. 188, p. 218; 234, p. 36.

Die Hauptfraktion wurde noch zweimal destilliert, Sdp. = 196—198° (10,5 mm). Ausbeute 15 gr. Vor der Polarisation wurde der Ester noch einmal im Hochvakuum fraktionniert, wo er zwischen 123,5—125° ($^1/_5$—$^1/_{10}$ mm, 145° Badtemp.) überging.

Analyse:

0,2135 gr Substanz gaben 0,5188 gr CO_2 und 0,1728 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden:
66,21 % C	66,27 % C
9,27 % H	9,27 % H

Polarisation:

p = 100,0 %
D_4^{20} = 1,0289 A. Ohne Lösungsmittel.
l = 0,5 dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	λα
α^{20}	— 22,71°	— 28,80°	— 34,19°	— 44,74°		
$[\alpha]^{20}$	— 44,14°	— 55,98°	— 66,46°	— 86,97°	1,97	668,5
$[M]^{20}$	— 144,00°	— 182,61°	— 216,79°	— 283,68°		

p = 9,79 %
D_4^{20} = 0,8925 B. In Benzollösung.
l = 1,0 dm

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	λα
α^{20}	— 3,90°	— 4,93°	— 5,82°	— 7,62°		
$[\alpha]^{20}$	— 44,60°	— 56,38°	— 66,56°	— 87,14°	1,95	672,1
$[M]^{20}$	— 145,49°	— 183,92°	— 217,12°	— 284,26°		

Dieser durch Umsetzung erhaltene Ester, der, wie die optische Untersuchung ergab, aus ca. 90 % $CH_3-CO-CH(CH_2-COOC_2H_5)-COOC_{10}H_{19}$ und ca. 10 % $CH_3-CO-CH(CH_2-COOC_{10}H_{19})-COOC_2H_5$ besteht (vgl. theoret. Teil), zeigt naturgemäß die gleichen Reaktionen wie die beiden synthetisch hergestellten Ester.

Oxalessigsäurementhylester.

$$CO—CH_2—COOC_{10}H_{19}$$
$$|$$
$$COOC_2H_5$$

I. Darstellung mit Natrium [1]).

1,15 gr Natrium, das unter Xylol gekörnt worden war, wurden mit 25 cm^3 absolutem Aether, in welchem 7,3 gr Oxalsäurediaethylester gelöst waren, übergossen. Nach portionenweiser Zugabe von 11 gr frisch bereitetem Essigsäurementhylester, wurde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Reaktion war äußerst schwach; nach ½ Stunde kam der Aether ins Sieden und das Natrium verschwand allmählich unter Wasserstoffentwicklung und Braunfärbung der Lösung. Nachdem das Natrium gelöst war, schied die Reaktionsflüssigkeit, trotz längerem Stehen im Eisschrank, keine Krystalle eines Natriumsalzes aus. In der aetherischen Lösung konnte sehr viel freies Menthol nachgewiesen werden.

II. Mit Natriumaethylat [2]).

Aus 1,15 gr Natrium wurde alkoholfreies Natriumaethylat hergestellt, dasselbe pulverisiert und mit 25 cm^3 absolutem Aether übergossen. Dann wurden 7,3 gr Oxalester und 10,5 gr Essigsäurementhylester zugefügt. Das Na-Aethylat verschwand allmählich unter schwacher Erwärmung und Gelbfärbung des Aethers. Nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank hatte sich eine geringe Menge (2 gr) Natriumsalz abgeschieden, das aber bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure nur niedrig siedende Produkte (0,4 gr) lieferte. In der aetherischen Mutterlauge vom Natriumsalz war wieder viel freies Menthol zu konstatieren.

---

[1]) Wislicenus, Ann. 246, p. 316.
[2]) ibid.

Titration einiger Menthylester mit Brom.

Um zu untersuchen, wie groß der Unterschied im Enolgehalt zwischen Aethylester und Menthylester ist, wurden einige Menthylester mit Brom titriert nach der vortrefflichen Methode von K. Meyer[1]).

1—1,5 gr Substanz werden rasch in 30 cm³ Alkohol von — 7° C gelöst. Sofort wird eine gekühlte, alkoholische $^1/_5$—$^1/_{10}$ normale Bromlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung zugefügt. Nach raschem Umschwenken entfernt man das überschüssige Brom mit einer 10 %igen alkoholischen β-Naphtollösung. Auf Zusatz von Jodkaliumlösung in Wasser und durch schwaches Erwärmen wird eine dem addierten Brom entsprechende Menge Jod in Freiheit gesetzt, welche mit Natriumthiosulfat titriert wird.

Außer beim Acetessigester wurden die Prozentzahlen an Enol für den Aethylester der Literatur[2]) entnommen.

Der Titre der Natriumthiosulfatlösung betrug 997,0.

1. Acetessigsäureaethylester.

1,3223 gr brauchten 15,73 cm³ $Na_2S_2O_3$-Lösung
Berechnet: 7,71 % Enol
(K. Meyer fand ebenfalls 7,71 %.)

2. Acetessigsäurementhylester.

1,3503 gr brauchten 19,57 cm³ $Na_2S_2O_3$ 17,35 % Enol
1,2726 gr brauchten 18,43 cm³ $Na_2S_2O_3$ 17,34 % Enol
1,3563 gr brauchten 19,74 cm³ $Na_2S_2O_3$ 17,43 % Enol
Im Mittel = 17,37 % Enol. (Aethylester 7,71 %.)

3. Acetbernsteinsäurementhylester.

1,2540 gr brauchten 0,50 cm³ $Na_2S_2O_3$ 0,65 % Enol
1,2900 gr brauchten 0,52 cm³ $Na_2S_2O_3$ 0,65 % Enol
Im Mittel = 0,65 % Enol. (Aethylester 3,7 %.)

[1]) B. 44, p. 2720.
[2]) B. 45, p. 2850.

4. Aethylacetessigsäurementhylester.

1,2710 gr brauchten 1,65 cm³ $Na_2S_2O_3$ 1,73 % Enol
1,1908 gr brauchten 1,47 cm³ $Na_2S_2O_3$ 1,65 % Enol
Im Mittel = 1,69 % Enol. (Aethylester 3,1 %.)

5. Acetylacetessigsäurementhylester.

0,4936 gr brauchten 25,23 cm³ $Na_2S_2O_3$ 71,91 % Enol
0,4790 gr brauchten 25,49 cm³ $Na_2S_2O_3$ 74,76 % Enol
0,5323 gr brauchten 26,33 cm³ $Na_2S_2O_3$ 69,59 % Enol
Im Mittel = 72,72 % Enol. (Aethylester ca. 90 %.)

6. Benzylacetessigsäurementhylester und

7. Phenylbenzoylessigsäurementhylester

addierten kein Brom, letzterer auch nicht, wenn die alkoholische Lösung lange gestanden war. Es sind somit reine Ketoformen.

Schlußbetrachtung.

Die Ester der β-Ketosäuren mit Menthol besitzen eine Konstitution, durch welche ihre Rotationsdispersion nahe an die Grenze des normalen Verhaltens gebracht wird; wahrscheinlich wegen der Gruppe —CO –CH_2—CO—. Daher bewirkt jeder Eintritt irgend einer ungesättigten Gruppe eine oft recht bedeutende Störung, eine „relative Anomalie“ von einer Stärke, wie sie bis jetzt noch nie beobachtet worden ist.

Acetylessigester	$\lambda\alpha = 672$	Diff. = 45 μμ nach Blau,
Diacetylessigester	$\lambda\alpha = 627$	Diff. = 116 μμ nach Blau.
Benzalacetessigester	$\lambda\alpha = 555$	
Benzoylessigester	$\lambda\alpha = 671$	Diff. = 38 μμ nach Blau,
Dibenzoylessigester	$\lambda\alpha = 633$	Diff. = 13 μμ nach Blau.
Benzalbenzoylessigester	$\lambda\alpha = 658$	

Im Ganzen ist die Wirkung beim Acetessigester bedeutend stärker als beim Benzoylessigester.

Neu dargestellte und beschriebene Körper.

1. Benzalbrenztraubensäurementhylester.
2. Diaethylacetessigsäurementhylester.
3. Isopropylacetessigsäurementhylester.
4. Diphenylmethanacetessigsäureaethylester.
5. Diphenylmethanacetessigsäurementhylester (d- und l-Form).
6. Diacetylessigsäurementhylester.
7. Dibenzoylessigsäurementhylester.
8. } 2 Acetbernsteinsäurementhylester.
9. }
10. Hydrochlorid des Benzalacetessigsäurementhylesters.
11. Semicarbazon des Acetessigsäurementhylesters.

(12. Cinnamalbrenztraubensäurementhylester (unrein).
13. Dibenzoylacetessigsäurementhylester??)

Alle diese Verbindungen wurden polarisiert (außer Nr. 12).

Von folgenden schon bekannten Körpern wurde die Rotationsdispersion bestimmt:

1. Brenztraubensäurementhylester.
2. Cyanessigsäurementhylester.
3. Phenylpropiolsäurementhylester.
4. Acetessigsäurementhylester.
5. Aethylacetessigsäurementhylester.
6. Benzylacetessigsäurementhylester (l- und (d + l)-Form).
7. Benzalacetessigsäurementhylester.
8. Benzoylessigsäurementhylester.
9. Styrylbenzoylessigsäurementhylester (l-Form).
10. Phenylbenzoylessigsäurementhylester.
11. Benzalbenzoylessigsäurementhylester.

VITA.

Ich, Hans Kägi von Basel, wurde geboren in Basel am 28. Juli 1894 als Sohn des Hans Kägi, Prokurist, und seiner Gemahlin Louise, geb. Stingelin, beide aus Basel.

Nach Absolvierung der hiesigen Primarschule, des unteren und des oberen Gymnasiums, erhielt ich im April 1913 das Reifezeugnis. Meine ganze darauffolgende Ausbildung in der Chemie erfolgte an der Universität Basel, zuerst in der anorganischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. Fichter, dann in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. Rupe. Im März 1915 bestand ich das erste, im Juli 1916 das zweite Verbandsexamen. Im März 1917 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rupe die vorliegende Arbeit, die ich ein Jahr später abschließen konnte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

H. Rupe, Fr. Fichter, G. Senn, Aug. Hagenbach, H. Kreis, A. Bernoulli, H. Zickendraht, H. Veillon, C. Schmidt und K. Bassalik.